

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-072393

(43)Date of publication of application : 19.03.1996

(51)Int.Cl.

B41M 5/00  
B41J 2/01  
C09D101/02  
// C09D 11/00

(21)Application number : 07-138852

(71)Applicant : CANON INC

(22)Date of filing : 15.05.1995

(72)Inventor : KURABAYASHI YUTAKA  
TAKAHASHI KATSUHIKO

(30)Priority

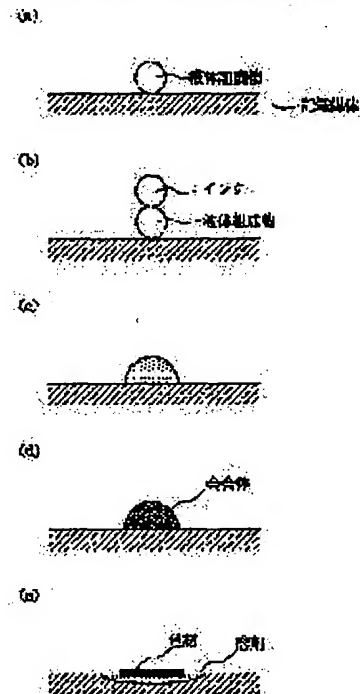
Priority number : 06179765 Priority date : 08.07.1994 Priority country : JP

(54) LIQUID COMPOSITION, INK SET, AND METHOD AND DEVICE USING THE COMPOSITION AND SET

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide sufficient image density of good fixing properties and also good printing quality level and perform the ink jet recording of high uniformity of solid image by containing fine crushed cellulose in a liquid composition containing at least cationic substances.

CONSTITUTION: When ink containing a dye is used for a liquid composition and the composition is mixed with ink on a position of permeating into a recording medium, in the first stage of reaction of cationic substances contained in the liquid composition, association is generated by the ionic mutual action of a low-molecular-weight substance, out of the cationic substances contained in the liquid composition and an anionic compound in ink, and a dye in ions is agglomerated instantaneously and separated from solution. In the second stage, an associated body of the anionic compound and the low-molecular-weight cationic substance is adsorbed by very fine crushed cellulose contained in the liquid composition, and the size of an agglomerate of dye formed by the association gets larger further to make it harder to permeate into spaces among fibers of recording paper. As a result, solid-liquid separation is performed, and the liquid section only is permeated into the recording paper.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

- [Claim 1] The liquid constituent which is a liquid constituent which contains the cation nature matter at least, and is characterized by the pulverizing cellulose containing further.
- [Claim 2] The liquid constituent according to claim 1 which the with a molecular weight of 1,000 or less cation nature matter contains.
- [Claim 3] The liquid constituent according to claim 1 or 2 whose mean particle diameter of a pulverizing cellulose is 5.0 micrometers or less.
- [Claim 4] The liquid constituent according to claim 1 to 3 which the cation nature matter and the pulverizing cellulose contain in 0.05 in all - 20% of the weight of the range.
- [Claim 5] The liquid constituent according to claim 1 to 4 which the cation nature matter and the pulverizing cellulose have simulataneously in 10:1-1:10 by the weight ratio.
- [Claim 6] Furthermore, the liquid constituent according to claim 1 to 5 with which cation nature polymer is contained.
- [Claim 7] The liquid constituent according to claim 6 whose molecular weight of cation nature polymer is 2,000 or more.
- [Claim 8] Furthermore, the liquid constituent containing water and the water-soluble organic solvent according to claim 1 to 7.
- [Claim 9] The liquid constituent according to claim 1 to 8 whose cation nature matter is a surfactant.
- [Claim 10] The ink set characterized by putting together the ink of at least 1 color chosen from a liquid constituent according to claim 1 to 9, yellow, a Magenta, cyanogen and black, red, blue, and each color ink group that consists of green.
- [Claim 11] The ink set characterized by putting a liquid constituent according to claim 1 to 9 and the ink of three colors of yellow, a Magenta, and cyanogen together.
- [Claim 12] The ink set characterized by putting a liquid constituent according to claim 1 to 9 and the ink of four colors of yellow, a Magenta, cyanogen, and black together.
- [Claim 13] The ink set according to claim 10 to 12 whose ink contains an anionic compound.
- [Claim 14] The ink set given in any of claims 10-12 they are with which ink contains the water soluble dye which has an anionic machine.
- [Claim 15] An ink set given in either claim 10- in which ink contains a pigment and an anionic compound - the claim 12.
- [Claim 16] The image formation method characterized by including the process (B) which gives the ink which contains an anionic compound for a liquid constituent according to claim 1 to 9 at least with the process (A) of a record medium made to adhere to an image formation field at least to a record medium by the ink-jet recording method.
- [Claim 17] The image formation method according to claim 16 that an ink-jet recording method is an on-demand type ink-jet recording method.
- [Claim 18] The image formation method according to claim 16 of making a liquid constituent adhering to a record medium by the ink-jet recording method.
- [Claim 19] The image formation method according to claim 16 to 18 that an ink-jet recording method is an ink-jet recording method which makes heat energy act on ink.
- [Claim 20] The image formation method according to claim 16 of performing a process (A) in advance of a process (B).
- [Claim 21] The image formation method according to claim 16 of performing a process (A) after a process (B).
- [Claim 22] Image formation equipment characterized by having the stowage and ink-jet record means of an ink set according to claim 10 to 15.

[Claim 23] Image formation equipment characterized by having the 1st record unit which has the stowage and its regurgitation means of a liquid constituent according to claim 1 to 9, and the 2nd record unit which has the stowage and its regurgitation means of the ink which contains an anionic compound at least.

[Claim 24] Image formation equipment according to claim 23 whose regurgitation means is an ink-jet record means.

[Claim 25] Image formation equipment according to claim 22 to 24 which is a means by which an ink-jet record means makes heat energy act on ink, and forms an ink drop.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the ink set which combined the liquid constituent used the the best for the image formation which especially used the ink-jet recording method, and this liquid constituent, and the image formation method and image formation equipment using these about the technology of acquiring the picture which reduces the so-called color bleeding (phenomenon) produced when a color picture forms to a regular paper, and has water resistance.

[0002]

[Description of the Prior Art] The ink-jet record method makes the globule of ink fly, and records by making ink adhere to record media, such as paper. According to the ink-jet record method of a method of making a drop breathing out by giving heat energy to ink and generating a foam, using an electric thermal-conversion object as a regurgitation energy supply means especially indicated in JP,61-59911,B, JP,61-59912,B, and JP,61-59914,B, high-density multi-orifice-ization of a recording head can be realized easily, and high resolution and a high-definition picture can be recorded at high speed.

[0003] however, as ink used for the conventional ink-jet record method Since what made water the principal component and water-soluble high boilers, such as a glycol, contained for the purpose, such as dryness prevention and blinding prevention of a nozzle, in this is common, When recording on a regular paper using such ink, the problem of the uneven picture presumed not to obtain sufficient fixing nature or to be based on the uneven distribution of the loading material in a recording paper front face or a sizing compound occurring was produced. Moreover, when it was going to obtain especially a color picture, before fixing the ink of a certain color to the recording paper, there was a problem that a color did not spread in the boundary portion of a unique picture, or the picture which should be mixed unevenly (this phenomenon is hereafter called bleeding), and should be satisfied was not acquired from the ink of two or more colors piling up one after another.

[0004] On the other hand, the method of adding the compound which raises the permeability of a surfactant etc. to JP,55-65269,A into ink as a means which raises fixing nature is indicated. Moreover, using for JP,55-66976,A the ink which made the volatile solvent the subject is indicated. however, although the permeability of the ink to the recording paper increases by the method of adding a surfactant etc. into the former ink and it improves to some extent about the fixing nature and bleeding of ink, in order that the recording paper may be deep and the color material in ink may also carry out until osmosis, un-arranging [ of picture concentration and saturation falling ] arises In addition, the breadth to the longitudinal direction of ink was also generated, consequently the problem of the sharpness of an edge falling or resolution falling was also generated. In addition to the case of the former which described the volatile solvent above on the other hand in the case of the latter method using the ink made into the subject, and same un-arranging arising, it was easy to generate the blinding by evaporation of the solvent in the nozzle section of a recording head, and was not desirable.

[0005] Furthermore, in order to improve the problem mentioned above, in advance of injection of ink, the method to which the liquid which cheats out of a picture good beforehand on a record medium is made to adhere is proposed. For example, after making the liquid containing the organic compound which has two or more cation nature machines per molecule adhere on a record medium, the method of recording in the ink which the anionic color contained is indicated by JP,63-299971,A. Moreover, after making the acid liquid containing the succinic acid etc. adhere on a record medium, the method of recording in the ink which the anionic color contained is indicated by JP,64-9279,A. Furthermore, the method of giving the liquid which makes JP,64-63185,A insolubilize a color in advance of record of ink is indicated.

[0006] however, the above -- the bleeding depressor effect between the color ink mentioned above since it was what is

going to raise a blot and water resistance of a picture by the deposit of the color itself as for any method is inadequate, and since the color which deposited tends to be unevenly distributed in the record paper, the covering nature to the pulp fiber of the recording paper is bad, and the uniform feeling of a picture will fall

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, the purpose of this invention is made in order to solve the technical problem of five points listed below in view of the above-mentioned actual condition. That is, the two following points are mentioned as a technical problem in the case of performing ink-jet record to a regular paper.

\*\* Printing grace be also good, having good fixing nature.

\*\* Sufficient picture concentration is obtained and the homogeneity of a solid picture is high.

Moreover, in addition to the above-mentioned point, the three following points are mentioned as a technical problem at the time of the color picture formation especially to a regular paper.

\*\* Prevent bleeding.

\*\* Color-reproduction nature is good and a high definition picture should be acquired.

\*\* Make the water resistance of a record picture perfect.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned purpose is attained by the following this inventions. That is, this invention is a liquid constituent which contains the cation nature matter at least, and are the ink set which combined the liquid constituent characterized by the pulverizing cellulose containing further, and this liquid constituent, and the image formation method and image formation equipment using these.

[0009]

[Function] According to drawing 9, the function at the time of the image formation of the liquid constituent containing the cation nature matter of this invention is explained. In addition, although the case where it records using the color ink containing the water soluble dye containing an anionic machine for simplification of explanation is explained, it is the same when recording using the pigment ink which the anionic compound and the pigment contain.

[0010] If the liquid constituent concerning this invention is mixed with ink in the position which permeated a record in the paper or the recording paper when an anionic compound is included, for example, is used with the ink which contains a color as a color material As shown in (c) of drawing 9, the component of the low molecular weight of the cation nature matter contained in the liquid constituent and the anionic compound in ink cause a meeting by the ion-interaction as the 1st phase of a reaction, the color in ink condenses momentarily and separation is started from a solution phase.

[0011] Next, as the 2nd phase of a reaction, since it adsorbs by the pulverizing cellulose by which the meeting object of an anionic compound and the cation nature matter of low molecular weight is included in a liquid constituent (a mean particle diameter is 5.0 micrometers or less preferably), the size of the floc of the color produced in the above-mentioned meeting becomes still larger (drawing 9 (d) illustration), and it is hard coming to enter the crevice between the fiber of the recording paper. Consequently, since it will detach by solid-liquid and only a liquid portion will sink into record Kaminaka (drawing 9 (e) illustration), improvement in printing grace and coexistence on a fixing disposition are achieved.

[0012] Bleeding does not happen, either, so that it may not be mixed mutually, though the adjoining dot was formed in unique ink like [ at the time of the conventional full color image formation mentioned above ], since the viscosity of the floc formed by the component, anionic color, and pulverizing cellulose of low molecular weight of the cation nature matter simultaneously generated by mechanism which was mentioned above became large and did not move with the movement of a solvent object. Moreover, since the above-mentioned floc is essentially water-insoluble nature, the water resistance of the formed picture will become perfect. Moreover, it also has the effect that the light-proof robustness of the picture formed of the shielding effect of a pulverizing cellulose also improves.

[0013]

[Best Mode of Carrying Out the Invention] Next, the desirable embodiment of this invention is described and this invention is explained still in detail. First, the liquid constituent containing the cation nature matter is described. The liquid constituent of this invention is a liquid constituent which contains the cation nature matter at least, is characterized by the cation nature matter (preferably 1,000 or less molecular weight) and the pulverizing (mean particle diameter being 5.0 micrometers or less preferably) cellulose containing, and makes it preferably the mode which with a molecular weight of 2,000 or more cation nature polymer contained further.

[0014] the ink which the ink set of this invention is characterized by using the liquid constituent of the above this inventions, and the color which contains an anionic machine at least contains as colored ink for record used with a liquid constituent preferably -- or the ink which the anionic compound and the pigment contain at least is used

[0015] The operation effect of the liquid constituent of this invention is as having mentioned above, and the anionic

compound used with the water soluble dye which has the cation nature matter contained in a liquid constituent and the anionic machine contained in ink, or the pigment forms a meeting object first according to an ion-interaction. In addition, the formation reaction rate of this meeting object needs to be very quick.

[0016] The constituent of the liquid constituent of this invention is explained below. As cation nature matter which is the indispensable component of the liquid constituent of this invention, preferably, although anything will be suitably used if it is the with a molecular weight of 1,000 or less cation nature matter, in this invention, the cation nature matter of the low molecular weight of molecular weight 100-700 is used still more preferably. if molecular weight is smaller than 100 -- the waterproof improvement effect -- small -- 1000 -- when larger still more preferably than 700, there is an inclination of a coloring nature fall depending on the kind of color, and it is not so desirable

[0017] As such cation nature matter, concrete for example, the 1st class, the 2nd class, and a tertiary amine salt type compound, Specifically Hydrochlorides, such as a lauryl amine, a coconut amine, a stearyl amine, and a rosin amine, On a quarternary-ammonium-salt type compound and a concrete target Acetate etc.; Lauryl trimethylammonium chloride, Lauryl benzyl trimethyl chloride, lauryldimethyl benzyl ammoniumchloride, Benzyl tributyl ammoniumchloride, a benzalkonium chloride, etc.; A pyridinium-salt type compound, Specifically; imidazoline type cation nature compounds, such as cetyl pyridinium chloride and a cetyl pyridinium star's picture, Specifically, dihydroxyethyl stearyl amine etc. is mentioned to the ethylene oxide addition product of; high-class alkylamines, such as 2-heptadecenyl-hydroxyethyl imidazoline, and a concrete target.

[0018] Furthermore, in this invention, the amphoteric surface active agent which shows cation nature in a certain pH field in this case can also be used. More specifically, the compound of an amino acid type amphoteric surface active agent;  $R-NH-CH_2-CH_2-COOH$  type compound; betaine mold, the amphoteric surface active agent which are a sulfate type besides carboxylate type amphoteric surface active agents, such as a stearyl dimethyl betaine and a lauryl dihydroxyethyl betaine, a sulfonic-acid type, a phosphoric-ester type, etc. are mentioned. Of course, it is necessary to take which method of whether a liquid constituent is adjusted so that it may be set to pH below those isoelectric points, in using these amphoteric surface active agents, or to adjust so that it may be set to pH below this isoelectric point, when it mixes with ink on a record medium. As mentioned above, although the example of a low-molecular cation nature compound was given, the compound which can be used by this invention cannot be overemphasized by necessarily not being limited to these.

[0019] Next, the pulverizing cellulose which is another indispensable component of the liquid constituent of this invention (a mean particle diameter is 5.0 micrometers or less preferably) is explained. As too mentioned above about the operation and effect in this invention of the pulverizing cellulose concerned as the 2nd phase of the reaction of a liquid constituent and ink By making it hard to make the meeting object which consists of the color and low-molecular cation nature matter which have the anionic machine obtained in the 1st phase adsorb into a molecule, to enlarge further size of the floc of the color produced in the meeting, and to enter the crevice between the fiber of the recording paper It is in attaining coexistence of printing grace and fixing nature by infiltrating into record Kaminaka only the liquid portion which left the color material in ink in the record paper, and was detached by solid-liquid.

[0020] although the pulverizing cellulose which has the above operation effects means what ground further the crystalline cellulose obtained by drying a vegetable fiber, and was processed the shape of a particle, and in the shape of a fine crystal, as for the suitable particle diameter of the pulverizing cellulose used for this invention, what is made into a thing 5.0 micrometers or less by the mean particle diameter measured by the laser dispersion method is desirable If larger than 5.0 micrometers, since fixing near the nozzle of an ink-jet recording head will tend to take place, it is not desirable.

[0021] Moreover, a book under the present circumstances, natural as cation nature polymer boiled and used, although the poly allylamine hydrochloride, a polyamine sulfone hydrochloride, a polyvinyl amine hydrochloride, chitosan acetate, etc. can be mentioned for example, -- it is not necessarily limited to these Moreover, it is not necessarily limited to the above-mentioned hydrochloride type and an acetate type.

[0022] In this invention, you may use the compound which cation-ized a part of Nonion nature polymer as the above-mentioned cation nature polymer. As such a thing, specifically, although the copolymer of a vinyl pyrrolidone and the 4th class salt of an amino alkyl alkylate, the copolymer of acrylamide and the 4th class salt of aminomethyl acrylamide, etc. can be mentioned, not being limited to these compounds, of course cannot be overemphasized. In addition, especially, the molecular weight stated by this invention points out the thing of the weight average molecular weight of the polyethylene-oxide conversion for which it asked by GPC, as long as there is no notice.

[0023] Although 0.05 - 20 % of the weight is a suitable range and the content which doubled the cation nature matter and the pulverizing cellulose is 0.5 - 5% of the weight of a range more preferably on weight criteria as an amount of these components contained in the liquid constituent of this invention, the combination of the matter used respectively needs to determine the optimal range. moreover, the mixed rate of the cation nature matter in a liquid constituent, and a

pulverizing cellulose -- weight criteria -- 10:1-1:10 -- it is the range of 5:1-1:5 preferably. If this rate exceeds 10:1, the water resistance of a printing object will tend to fall, as for suppression of bleeding, 1:10 or less are conversely insufficient, and since the edge sharpness of a picture tends to fall, it is not desirable.

[0024] Next, the component of others which constitute a liquid constituent is explained concretely. The liquid constituent concerning this invention usually consists of water, a water-soluble organic solvent, and other additives besides the above-mentioned cation nature matter and a pulverizing cellulose. As a water-soluble organic solvent used by this invention Ketones, such as amides, such as a dimethylformamide and a dimethylacetamide, and an acetone Ether, such as a tetrahydrofuran and a dioxane, a polyethylene glycol, Polyalkylene glycols, such as a polypropylene glycol, ethylene glycol, A propylene glycol, a butylene glycol, a triethylene glycol, 1, 2, 6-hexane triol, a thiodiglycol, a hexylene glycol, Alkylene glycol, such as a diethylene glycol, an ethylene glycol methyl ether, The low-grade alkyl ether of polyhydric alcohol, such as the diethylene-glycol monomethyl ether and the triethylene-glycol monomethyl ether Others [ monohydric alcohol /, such as ethanol, isopropyl alcohol n-butyl alcohol and isobutyl alcohol, ], A glycerol, a N-methyl-2-pyrrolidone, 1, 3-dimethyl-imidazolidinone, a triethanolamine, a sulfolane, a dimethyl SARUHOKI side, etc. are used. Although there is especially no limit about the content of the above-mentioned water-soluble organic solvent, it is a range with 5 - 40 % of the weight it is still more desirable and suitable five to 60% of the weight of all liquid weights.

[0025] Moreover, further in addition to this, you may blend suitably additives, such as a viscosity controlling agent, pH regulator, antiseptics, various surfactants, an antioxidant, and an evaporation accelerator, with the liquid constituent of this invention if needed. Selection of a surfactant is important especially when adjusting the permeability to the record medium of a liquid.

[0026] Although it is more desirable that it is colorlessness, when mixed with ink in record-medium superiors, the thing of the light color of the range which does not change the color tone of each color ink is sufficient as the liquid constituent of this invention. furthermore -- as the suitable range of the various physical properties of the above liquid constituents -- near 25 degree C -- it is -- pH -- 3-12 -- desirable -- 3-8 -- it is more preferably referred to as 3-5, and surface tension is more preferably made into 10 - 40 dyn/cm ten to 60 dyn/cm, and viscosity is made into 1-30cps. In addition, although mentioned later, the surface tension of the liquid constituent of this invention has a method of a low more desirable than the surface tension of the ink used with this liquid constituent.

[0027] Next, the ink which constitutes the ink set of this invention is explained. When using a pigment as a color material, using the water soluble dye which contains an anionic machine as a color material, as for the ink used by this invention, it is desirable to use the thing which made the anionic compound use together. Water, the water-soluble organic solvent and other components, for example, a viscosity controlling agent, pH regulator, antiseptics, a surfactant, an antioxidant, etc. are further contained in the above ink used by this invention at this if needed.

[0028] If it is the water-soluble acid dye indicated by the Color Index (COLOUR INDEX), direct dye, and a reactive dye as a water soluble dye containing the anionic machine used by this invention, there will be especially no limitation. Moreover, if what does not have a publication in a Color Index has an anionic machine, for example, a sulfone machine, a carboxyl group, etc., there will be especially no limit. Naturally in a water soluble dye here, a thing with the pH dependency of solubility is also contained.

[0029] The water-soluble organic solvent used for said liquid constituent as a water-soluble organic solvent contained in the ink which the water soluble dye contains as above color material can be used similarly. Moreover, suppose that it is the same also about the suitable range of the content in the ink of these water-soluble organic solvents. Furthermore, it is completely the same as that of the case of a liquid constituent also about the suitable physical-properties range of ink. However, about the surface tension of ink, in case the direction which made surface tension of ink higher than the surface tension of the liquid constituent of this invention enforces the image formation method of this invention, it may be effective and is desirable. The detail is not clear although it is thought that this will be for demonstrating the effect that the liquid constituent driven in previously can make uniform wettability on the record medium of the ink driven in later, for example on a printing process if both surface tension is adjusted to this appearance.

[0030] In using a pigment as a color material of the ink used by this invention, it uses the amount of a pigment in 2 - 12% of the weight of the range preferably one to 20% of the weight by the weight ratio to all ink weights. Although carbon black is specifically mentioned as a pigment used in this invention as what is used for black ink For example, it is carbon black manufactured by the furnace method and the channel process. That in which 40-150ml / 100g, and volatile matter have 0.5 to 10%, and pH value has [ a specific surface area according / the diameter of a primary particle / to 15-40mmicro and a BET adsorption method / 50-300m2/g and DBP oil absorption ] the property of 2 - 9 grade is used preferably. As commercial elegance which has such a property, they are No.2300, No.900, MCF88, No.33, No.40, No.45, No.52, MA7 and MA8, and No.2200B (above), for example. The Mitsubishi Kasei make, RAVEN1255 (above, made in Colombia), REGAL400R, REGAL330R, REGAL660R, MOGUL L (above Cabot



make), ColorBlack U FW1, COLOR (above) Black FW18, Color Black S170, Color Black S150, Printex 35 Printex There is Degussa make etc. and all can be used preferably.

[0031] moreover, as a pigment used for the ink of yellow For example C. I. Pigment Yellow 1, C. I. Pigment Yellow 2, C. I. Pigment Yellow 3, C. I. Pigment Yellow 13, C. I. Pigment Yellow 16, C. I. Pigment Yellow The 83rd grade is mentioned. As a pigment used for the ink of a Magenta For example, C. I. Pigment Red 5, C. I. Pigment Red 7, C. I. Pigment Red 12 and C. I. Pigment Red 48 (calcium), C. I. Pigment Red 48(Mn) C. I. Pigment Red 57 (calcium), C. I. Pigment Red 112, C. I. Pigment Red As a pigment which the 122nd grade is mentioned and is used for the ink of cyanogen For example C. I. Pigment Blue 1, C. I. Pigment Blue 2, C. I. Pigment Blue 3, C. I. Pigment Blue 15:3, C. I. Pigment Blue 16, C. I. Pigment Blue 22 C. I. Vat Blue 4 C. I. Vat Blue Although the 6th grade is mentioned, it is not restricted to these. Moreover, of course, the newly because of this invention besides above manufactured pigment can also be used.

[0032] Moreover, although anythings can be used if it is a water soluble resin as a dispersant made to contain in ink when using a pigment, the thing of the range of 1,000-30,000 is [ weight average molecular weight ] desirable still more desirable, and the thing of the range of 3,000-15,000 is used preferably. As such a dispersant, specifically Styrene, a styrene derivative, vinyl naphthalene, A vinyl naphthalene derivative, alpha, the fatty alcohol ester of beta-ethylene nature unsaturated carboxylic acid; etc., An acrylic acid, an acrylic-acid derivative, a maleic acid, a maleic-acid derivative, an itaconic acid, An itaconic-acid derivative, boletic acid, a boletic acid derivative, vinyl acetate, a vinyl pyrrolidone, The block copolymer which consists of at least two or more monomers (among these, at least one hydrophilic monomer) chosen from an acrylamide, its derivative, etc. or a random copolymer, graft copolymers, or these salts are mentioned. Or natural resin, such as rosin, a shellac, and starch, can also be used preferably. These resins are meltable in the solution in which the base was dissolved, and are alkali meltable type resins. In addition, as for the water soluble resin used as these pigment agents, it is desirable to make it contain in 0.1 - 5% of the weight of the range to all ink weights.

[0033] When it is ink which a pigment which was especially described above contains, it is desirable that the whole ink is adjusted neutral or alkaline. Since it can consider as the ink which raised the solubility of such a thing, then the water soluble resin used as a pigment agent, and was further excellent in mothball nature, it is desirable. However, since it may become the cause of the corrosion of the various members currently used for the ink-jet recording device in this case, it is desirable preferably to consider as the pH range of 7-10. In this case, as a pH regulator used, inorganic alkali chemicals, organic acids, mineral acids, etc. of alkali metal, such as various organic amines, such as a diethanolamine and a triethanolamine, a sodium hydroxide, a lithium hydroxide, and a potassium hydroxide, such as a hydroxide, are mentioned, for example. the water soluble resin which is the pigment and dispersant which were described above -- an aqueous solvent -- it distributes or dissolves in the inside of the body

[0034] In the ink which the pigment used by this invention contained, a suitable aqueous solvent object is the mixed solvent of water and the water-soluble organic solvent, and it is desirable to use not the common water that contains various ion as water but ion exchange water (deionized water).

[0035] As a water-soluble organic solvent used mixing with water For example, methyl alcohol, ethyl alcohol, n-propyl alcohol, Isopropyl alcohol, n-butyl alcohol, sec-butyl alcohol, Alkyl alcohols of the carbon numbers 1-4, such as tert-butyl alcohol; A dimethylformamide, Amides, such as a dimethylacetamide; Ketones, such as an acetone and diacetone alcohol, or a keto-alcohols; tetrahydrofuran, Ether, such as a dioxane; Polyalkylene glycols; ethylene glycol, such as a polyethylene glycol and a polypropylene glycol, A propylene glycol, a butylene glycol, a triethylene glycol, 1, 2, 6-hexane triol, a thiodiglycol, a hexylene glycol, alkylene glycol; in which alkylene machines, such as a diethylene glycol, contain 2-6 carbon atoms -- glycerol; -- the ethylene glycol monomethyl (or ethyl) ether -- The low-grade alkyl ether of polyhydric alcohol, such as the diethylene-glycol methyl (or ethyl) ether and the triethylene-glycol monomethyl (or ethyl) ether; A N-methyl-2-pyrrolidone, 2-pyrrolidone, 1, and 3-dimethyl-2-imidazolidinone etc. is mentioned. The low-grade alkyl ether of polyhydric alcohol, such as polyhydric alcohol, such as a diethylene glycol, and the triethylene-glycol monomethyl (or ethyl) ether, is desirable also in the water-soluble organic solvent of these many.

[0036] Generally, the content in the ink of a water-soluble organic solvent which was described above considers as 3 - 50% of the weight of the range of all ink weights, and is preferably taken as 3 - 40% of the weight of the range. moreover -- as the content of the water used -- all ink weights -- it takes preferably for 30 - 80% of the weight of the range ten to 90% of the weight

[0037] Moreover, the ink which the pigment used by this invention contained can add a surfactant, a defoaming agent, antiseptics, etc. suitably, in order to consider as the ink which has a desired physical-properties value other than the above-mentioned component if needed. Moreover, a water soluble dye which was described above besides the above-mentioned pigment as a color material can also be added suitably. Moreover, since the one where the surface tension of



ink is larger than the surface tension of the liquid constituent of this invention is desirable when using like the above the ink which the pigment contains, it is desirable that the surfactant made to contain in ink adjusts the surface tension of ink to the appearance.

[0038] After the water soluble resin and water as a dispersant add and agitate a pigment to the aquosity medium contained at least first as the production method of the ink which a pigment which was described above contained, it distributes using the below-mentioned distributed means, centrifugal separation processing is performed if needed, and desired dispersion liquid are obtained. Next, it considers as the ink which adds and agitates an additive component which was mentioned to these dispersion liquid by the sizing compound and the above, and which was chosen suitably, and is used by this invention.

[0039] In addition, although it is required to add a base in order to dissolve a resin when using an alkali meltable type resin which was described above as a dispersant, as bases in this case, inorganic bases, such as organic amines, such as a monoethanolamine, a diethanolamine, a triethanolamine, amine methyl propanol, and ammonia, or a potassium hydroxide, and a sodium hydroxide, are used preferably.

[0040] Moreover, in the production method of the ink which the pigment contains, before stirring and carrying out distributed processing of the aquosity medium containing a pigment, it is effective to perform pre mixing more than for 30 minutes. That is, since such pre mixing operation can improve the wettability on the front face of a pigment and can promote adsorption of the dispersant on the front face of a pigment, it is desirable.

[0041] If the disperser used in the case of distributed processing of the above-mentioned pigment is a disperser generally used, although what thing may be used, a ball mill, a roll mill, a sand mill, etc. are mentioned, for example. Also in it, a high-speed type sand mill is used preferably, and a super mill, a Sand grinder, a bead mill, an agitator mill, a grain mill, dynamill, a pearl mill, the COBOL mill (all are tradenames), etc. are mentioned as such a thing, for example.

[0042] Moreover, although the pigment which has the optimal particle size distribution from the request of clogging-proof nature etc. is used when using the ink which the pigment contains for the ink-jet record method As a method of obtaining the pigment which has desired particle size distribution Technique, such as combination of classifying with making size of the trituration media of a disperser small, enlarging the filling factor of trituration media, lengthening the processing time, making regurgitation speed late, the filter after trituration, a centrifugal separator, etc. and such technique, is mentioned.

[0043] In this invention, when using the ink containing a pigment, it is desirable to add anionic compounds, such as an anionic surfactant or an anionic anionic polymeric material, besides the various components explained above into ink. When the anionic compound is not especially used as a dispersant, it is indispensable to add such anionic matter. As an addition in this case, you may be 0.2 - 5 % of the weight preferably 0.05 to 10% of the weight. Moreover, it is a desirable mode to also make pH below the isoelectric point adjust and contain an amphoteric surface active agent. In this case, as an example of the anionic surfactant used, a carboxylate type, a sulfate type, a sulfonate type, a phosphoric-ester type, etc. can use preferably each thing currently generally used. Moreover, as an example of an anionic macromolecule, although an alkali meltable type resin, the thing which copolymerized the acrylic acid can specifically be mentioned to a part of sodium polyacrylate or macromolecule, of course, it is not limited to these.

[0044] Next, although the image formation method of this invention is explained The process which makes a liquid constituent which described above the image formation method of this invention adhere to the image formation field on a record medium or an image formation field, and its near (A), It is characterized by including the process (B) which injects as a drop the ink which the color which contains an anionic machine at least contains, or the ink which the anionic compound and the pigment contain at least from a regurgitation orifice to a record medium according to a record signal. In addition, the image formation field as used in the field of this invention is a field where the dot of ink adheres, and the thing of the field which about 1-5 dots of outsides of the field where the dot of ink adheres left is pointed out near the image formation field.

[0045] As long as said liquid constituent and ink of this invention will be in the state of living together in record-medium superiors, as the image formation method of this invention, which thing may be used, therefore it is not a problem any shall be previously given on a record medium between a liquid constituent and ink. Moreover, although it is not restricted especially about time after making a liquid constituent adhere to a record medium until it makes ink adhere on a record medium when a liquid constituent is made to adhere to a record medium previously, it is desirable to make ink adhere on a record medium within simultaneous or several seconds mostly.

[0046] Especially as a record medium used for the above-mentioned image formation method, it is not limited and the so-called regular papers, such as a copy paper, bond paper, etc. which are used from the former, are used suitably. Of course, the coat paper and the bright film for OHP which were specially produced to ink-jet record are also used suitably. Furthermore, it can be used suitable also for common paper of fine quality and common glossy paper.

[0047] Although how to make it adhering all over a record medium with a spray, a roller, etc. is also considered as a method of making a liquid constituent adhering on a record medium, for example, it is desirable that the ink-jet method to which a liquid constituent can be made to adhere alternatively and uniformly still more preferably only near the image formation field where ink adheres or an image formation field, and its image formation field performs. Moreover, although various ink-jet recording methods can be used in this case, especially a desirable thing is a method which carries out the regurgitation of the drop using the foam generated with heat energy.

[0048] Subsequently, the recording device used for this invention is explained. \*\*\*\*\* which gives a record signal to this invention at the record ink of a recording head, and breathes out a drop with the generated heat energy is desirable. The composition of the recording head which is the principal part of the equipment is shown in drawing 1, drawing 2, and drawing 3.

[0049] A head 13 pastes up the glass and the ceramic which have the slot 14 which lets ink pass or a plastic sheet, and the exoergic head 15 (although the thin film head is shown drawing, not limited to this) which has the exoergic resistor used for thermal recording, and is obtained. The exoergic head 15 consists of a good substrate 20 of thermolysis nature, such as the exoergic resistor layer 18 formed with the protective coat 16 formed by the silicon oxide etc., the aluminum electrode 17-1 and 17-2, Nichrome, etc., the accumulation layer 19, and an alumina.

[0050] Record ink 21 is coming to the regurgitation orifice 22, and forms the meniscus 23 with the pressure P. Here, if an electrical signal joins the aluminum electrode 17-1 and 17-2, the field shown by n of the exoergic head 15 generates heat rapidly, and a foam will be generated in the ink 21 which has touched here, a meniscus 23 will project by the pressure, and it will become the ink globule 24 from the regurgitation orifice 22, and will fly toward a recorded material 25. The schematic diagram of the recording head which put in order many nozzles shown in drawing 1 is shown in drawing 3. This recording head sticks the same exoergic head 28 as what was explained in 27 and drawing 1 which have much passage, such as a glass plate, and is made. In addition, drawing 1 is the cross section of a head 13 along ink passage, and drawing 2 is a cross section in the A-B line of drawing 1.

[0051] An example of the ink-jet recording device which included this head in drawing 4 is shown. In drawing 4, 61 is a blade as a wiping member, and the end is held by the blade attachment component, turns into the fixed end, and makes the gestalt of a KARENCHI lever. A blade 61 is held with the gestalt which it has been arranged in the position contiguous to the record section by the recording head 65, and was projected in the moving trucking of a recording head 65 in this example. 62 is the cap of the delivery side of a recording head 65, it is arranged in the home position which adjoins a blade 61, moves in the direction perpendicular to the move direction of a recording head 65, contacts an ink delivery side, and is equipped with the composition which performs capping. Further 63 is an ink absorber which adjoins a blade 61 and is formed, and is held with the gestalt projected in the moving trucking of a recording head 65 like a blade 61. The regurgitation recovery section 64 is constituted by the aforementioned blade 61, a cap 62, and the ink absorber 63, and removal of moisture, dust, etc. is performed to an ink delivery side by a blade 61 and the ink absorber 63.

[0052] The recording head which records on the recorded material which counters the delivery side which 65 has a regurgitation energy generation means and allotted the delivery by breathing out ink, and 66 are the carriage for carrying a recording head 65 and performing the movement. Carriage 66 engaged with the guide shaft 67 possible [ \*\*\*\* ], and has connected a part of carriage 66 with the belt 69 driven by the motor 68 (not shown). Thereby, carriage 66 becomes movable [ in alignment with the guide shaft 67 ], and becomes movable [ the record section by the recording head 65, and its adjoining field ].

[0053] The feed section for 51 inserting a recorded material and 52 are delivery rollers driven by the motor (not shown). It is discharged to the eccrisis section which arranged the eccrisis roller 53 as the delivery side of a recording head 65 and the position which counters are fed with a recorded material by these composition and record advances by it.

[0054] Although the cap 62 of the regurgitation recovery section 64 has evacuated from the moving trucking of a recording head 65 in case a recording head 65 returns to a home position by record end etc. in the above-mentioned composition, the blade 61 is projected in moving trucking. Consequently, wiping of the delivery side of a recording head 65 is carried out. In addition, when a cap 62 performs capping in contact with the delivery side of a recording head 65, a cap 62 moves so that it may project in the moving trucking of a recording head.

[0055] When a recording head 65 moves to a record starting position from a home position, a cap 62 and a blade 61 are in the same position as the position at the time of said wiping. Consequently, also in this movement, wiping of the delivery side of a recording head 65 is carried out. Movement at the home position of the aforementioned recording head 65 moves to the home position which adjoined the record section at the predetermined intervals, not only the time of a record end and regurgitation recovery but while moving in a record section for record of a recording head 65, and the above-mentioned wiping is performed with this movement.

[0056] Drawing 5 is drawing showing an example of the ink cartridge 45 which held the ink supplied to a head through ink feed-zone material, for example, a tube. 40 is the ink hold section which held the ink for supply, for example, an ink bag, and the plug 42 made of rubber is formed at the nose of cam here. By inserting a needle (not shown) in this plug 42, the ink in the ink bag 40 is closed on a head, if supply is possible. 44 is an ink absorber which receives waste ink. As the ink hold section, that in which the liquid-facing surface with ink is formed with a polyolefine, especially polyethylene is desirable.

[0057] \*\*\*\* shown not only in that from which the head and ink cartridge like the above became another object but in drawing 6 as an ink-jet recording device used by this invention -- that with which they were united is also used suitably

[0058] In drawing 6, 70 is a record unit, the ink hold section which held ink into this, for example, an ink absorber, is contained, and the ink in this ink absorber has composition breathed out as an ink drop from the head section 71 which has two or more orifices. As a material of an ink absorber, polyurethane can be used, for example. 72 is an air free passage mouth for making the atmosphere open the interior of a record unit for free passage. This record unit 70 is replaced with and used for the recording head shown by drawing 4, and attachment and detachment of it are attained to carriage 66. In addition, in the recording device used for this invention, although the ink-jet recording device which heat energy is made to act on ink above, and carries out the regurgitation of the ink drop was mentioned as the example, the ink-jet recording device of the piezo method which uses a piezoelectric device can be used similarly.

[0059] Now, in enforcing the record method of this invention, it uses the recording device which arranged in on 5 carriage the recording head shown for example, in aforementioned drawing 3. Drawing 7 is the example. 81, 82, 83, and 84 are the recording heads for carrying out the regurgitation of yellow, a Magenta, cyanogen, and the record ink of black each color, respectively. Moreover, 85 is a head which carries out the regurgitation of the colorless liquid constituent. This head is arranged at said recording device, and carries out the regurgitation of the record ink of each color according to a record signal. Moreover, the colorless liquid constituent is made to adhere to the portion in which the record ink of each color adheres to the recording paper at least beforehand in advance of it. Although drawing 7 showed the example which used five recording heads, as it is not limited to this and shown in drawing 8, it is also desirable to divide a liquid flow channel and to perform yellow, a Magenta, cyanogen, black, and a colorless liquid constituent by one recording head. Of course, a liquid constituent and the sequence which the order of record of ink described above may take arrangement of a head which becomes reverse.

[0060]

[Example] An example and the example of comparison are shown below, and this invention is explained to it still more concretely. In addition, it is taken as weight criteria that it is especially with the "section" and "%" among a sentence, unless it is shown. The particle diameter of a pulverizing cellulose was measured with the laser dispersion method. Moreover, the molecular weight of the cation nature matter is the weight average molecular weight of the polyethylene-oxide conversion measured by GPC, and was measured about the weight average molecular weight of the dispersant of pigment ink by the GPC method which made styrene polymer the standard.

[0061] an example 1 -- first, after carrying out the mixed dissolution of the following component, pressure filtration was carried out in the membrane filter (tradename : a FURORO pore filter, Sumitomo Electric Industries make) whose pore size is 0.22 micrometers further, and the liquid constituent A with which pH is adjusted to 4.8 was obtained  
Component of the liquid constituent A - benzyl tree n-butyl ammoniumchloride (molecular weight : 311)

Section [ 5.0 / ] - SEORA Scream (3.5 Micrometers of Mean Particle Diameters) [Asahi Chemical Industry Make, Microcrystal Nature Cell Sirloin, and 10% Slurry] 10.0 Sections - Diethylene Glycol 10.0 Sections - Ion Exchange

Water 75.0 Sections [0062] (Production of Ink I) Next, the following component was mixed, pressure filtration was carried out in the membrane filter (tradename : a FURORO pore filter, Sumitomo Electric Industries make) whose pore size is 0.22 micrometers further, and the yellow which the color containing the anionic machine with which pH is adjusted to 4.8 contains, a Magenta, cyanogen, and each color ink Y1, M1, C1, and B1 of black were obtained. This Y1, M1, C1, and B1 were used as Ink I.

[0063]

Yellow ink Y1 -C.I. direct yellow 86 The two sections - thiodiglycol The ten sections - ASECHIRE Norian EH The 0.05 sections - ion exchange water The 87.95 sections [0064]

Magenta ink M1 -C.I. acid red 289 The 2.5 sections - thiodiglycol The ten sections - ASECHIRE Norian EH The 0.05 sections - ion exchange water The 87.45 sections [0065]

Cyano ink C1 -C.I. acid blue 9 The 2.5 sections - thiodiglycol The ten sections - ASECHIRE Norian EH The 0.05 sections - ion exchange water The 87.45 sections [0066]

Black ink B1 -C.I. hood black 2 The 4.0 sections - thiodiglycol The ten sections - ASECHIRE Norian EH The 0.05 sections - ion exchange water The 85.95 sections [0067] The ink set applied to this invention using the liquid

constituent A and Ink I of this example which were obtained as mentioned above was constituted, and it recorded on the PPC form (Canon make). The color picture was formed using five recording heads shown in drawing 7 using the recording device same with having been shown in drawing 4 as a used ink-jet recording device. Under the present circumstances, point-struck the liquid constituent A, carried out it, it was made to adhere in the record paper first, and Ink I was made to adhere after that. The recording head used here has the recording density of 360dpi, and made it 5kHz of drive frequencies as drive conditions. Moreover, about yellow, a Magenta and cyano ink, and the further colorless liquid constituent, the head of 40pl(s) was used for the regurgitation volume per dot, respectively, and the head of 80pl(s) was used for it per dot about black ink. In addition, these record conditions are the same through the example and the example of comparison at the time of using the ink containing the color described below. Moreover, the environmental condition in the case of a printing test is unified into RH 25 degrees C / 55%.

[0068] Using combination with ink I using the liquid constituent A and color which were used in the example 2 example 1 as a color material, it considered as the ink set of this example, Ink I was first adhered to the recording paper, and printing record was performed like the example 1 except striking the liquid constituent A the back and carrying out it.

[0069] The liquid constituent B of this example which consists of the following component like the liquid constituent A of example 3 example 1 was produced.

Component of the liquid constituent B - poly allylamine hydrochloride (peak =10,000 of PAA-HCl-3L, the Nitto Boseki make, and molecular weight part cloth) The 0.5 sections - SEORA scream (3.5 micrometers of mean particle diameters) [the Asahi Chemical Industry make, a microcrystal nature cell sirloin, and 10% slurry] The 10.0 sections - lauryl benzyl trimethyl chloride (molecular weight : 353) The 1.0 sections - diethylene glycol The 10.0 section - ion exchange water The 78.5 sections [0070] The ink set applied to this invention using the ink I which the liquid constituent B and color of this example obtained as mentioned above contain was constituted, and it recorded on the PPC form (Canon make) on the same conditions as an example 1. Under the present circumstances, the liquid constituent B was point-struck, was carried out, it adhered in the record paper first, and Ink I was adhered after that.

[0071] Using combination with ink I using the liquid constituent B and color which were used in the example 4 example 3 as a color material, it considered as the ink set of this example, Ink I was first adhered to the recording paper, and printing record was performed like the example 3 except striking the liquid constituent A the back and carrying out it.

[0072] As it stated to the example 5 following, the yellow which contains a pigment and an anionic compound, respectively, a Magenta, cyanogen, each color ink of black, Y2, M2 and C2, and B-2 were obtained. This Y2, M2, C2, and B-2 were used as Ink II, and the ink set of this example was constituted with the liquid constituent A used in the example 1. It recorded on the PPC form (Canon make) using this ink set. In this example, after having point-struck the liquid constituent A, carrying out it and making it adhere in the record paper first, Ink II was made to adhere and printing record was performed. The recording head used here has the recording density of 360dpi, and made it 5kHz of drive frequencies as drive conditions. Moreover, about yellow, a Magenta and cyano ink, and also the liquid constituent A, the head of 40pl(s) was used for the \*\*\*\* volume per dot, respectively, and the head of 60pl(s) was used for it per dot about black ink. In addition, these record conditions are the same through the example at the time of using the ink containing the pigment described below. Moreover, the environmental condition in the case of a printing test is unified into RH 25 degrees C / 55%.

[0073] (Production of Ink II)

Black ink B-2 (production of pigment dispersion liquid)

- A styrene-acrylic-acid-ethyl-acrylate copolymer (acid number 140, weight common division-into-equal-parts \*\*\*\* 5,000) The 1.5 sections - monoethanolamine The 1.0 sections - diethylene glycol The 5.0 sections - ion exchange water The 81.5 sections [0074] The above-mentioned component is mixed, it warms at 70 degrees C by the water bath, and a pitch is dissolved completely. After adding the carbon black (MCF88, Mitsubishi Kasei make) 10 section and the isopropyl alcohol 1 section which were newly made by this solution as an experiment and performing pre mixing for 30 minutes, distributed processing was performed on condition that the following.

- Disperser : Sand grinder (product made from the Igarashi machine)

- Trituration media : a zirconium bead, and filling-factor:50% of the diameter of 1mm and trituration media (volume ratio)

- Trituration time : further, centrifugal separation processing (for 12,000rpm. and 20 minutes) was performed, the big and rough particle was removed, and it considered as dispersion liquid for 3 hours.

[0075] (Production of ink) The above-mentioned dispersion liquid were used, the component which has the following composition ratio was mixed, the ink containing a pigment was produced, and this was made into black ink B-2.

- The above-mentioned pigment dispersion liquid The 30.0 sections - glycerol The 10.0 sections - ethylene glycol The

5.0 sections -N-methyl pyrrolidone The 5.0 sections - ethyl alcohol The 2.0 sections - ion exchange water The 48.0 sections [0076] Content yellow ink Y2 was prepared for the pigment like manufacture of black ink B-2 except having replaced with the pigment yellow 74 the carbon black (MCF88, Mitsubishi Kasei make) 10 section used on the occasion of manufacture of yellow ink Y2 black ink B-2.

[0077] Content Magenta ink M2 was prepared for the pigment like manufacture of black ink B-2 except having replaced with the pigment red 7 the carbon black (MCF88, Mitsubishi Kasei make) 10 section used on the occasion of manufacture of Magenta ink M2 black ink B-2.

[0078] Content cyanogen ink C2 was prepared for the pigment like manufacture of black ink B-2 except having replaced with the pigment blue 15 the carbon black (MCF88, Mitsubishi Kasei make) 10 section used on the occasion of manufacture of cyano ink C2 black ink B-2.

[0079] Using combination with ink II using the liquid constituent A and pigment which were used in the example 6 example 1 as a color material, it considered as the ink set of this example, Ink II was first adhered to the recording paper, and printing record was performed like the example 1 except striking the liquid constituent A the back and carrying out it.

[0080] The ink set concerning this invention was constituted using the liquid constituent B used in the example 7 example 3, and the ink II containing the pigment used in the example 5, and it recorded on the PPC form (Canon make) on the same conditions as an example 3 using this. In this example, after having point-struck the liquid constituent B, carrying out it and making it adhere in the record paper first, Ink II was made to adhere and printing record was performed.

[0081] The ink set concerning this invention was constituted using the liquid constituent B used in the example 8 example 3, and the ink II containing the pigment used in the example 1, and it recorded on the PPC form (Canon make) on the same conditions as an example 1 using this. In this example, Ink II was first adhered in the record paper, after that, the liquid constituent B was struck the back, was carried out, and printing record was performed.

[0082] If it removed having not used the liquid constituent A used in the example of comparison 1 example 1, the completely same printing and completely same evaluation as an example 1 were performed.

[0083] The following evaluation method and the error criterion estimated each record picture acquired in the example 1 - the example 8, and the example 1 of comparison which summarized the content in [evaluation] table 1.

	液体 組成物	インク	液体組成物と 記録用インクの先後
実施例 1	A	I	液体組成物先打ち
実施例 2	A	I	液体組成物後打ち
実施例 3	B	I	液体組成物先打ち
実施例 4	B	I	液体組成物後打ち
実施例 5	A	II	液体組成物先打ち
実施例 6	A	II	液体組成物後打ち
実施例 7	B	II	液体組成物先打ち
実施例 8	B	II	液体組成物後打ち
比較例 1	—	I	記録用インクのみ

[0084] Table 1 Content of examples 1-8 and example 1 of comparison

[0085] 1. The picture concentration solid picture was formed using a liquid constituent and black ink, and the reflection density after 12-hour neglect was measured by reflection density meter Macbeth RD 915 (made in Macbeth). The error criterion is as follows.

O; for less than [ more than 1.25 1.30 ] \*\*; reflection density, less than [ more than 1.15 1.25 ] x; reflection density is [ reflection density / more than 1.30 O; reflection density ] less than 1.15 [0086]. 2. After forming the solid picture of red using a fixing nature liquid constituent, yellow ink, and Magenta ink, by making the time of the end of record into time zero, time until it piles up another blank paper on a record picture by the self-weight, the imprint of the picture recorded on the background of paper is lost and a greasing stops occurring was measured on the basis of this, and was made into the scale of fixing nature. The error criterion is as follows.

O; for 20 seconds or more less than 30-second \*\*; fixing nature, 30 seconds or more less than 40-second x; fixing nature is [ fixing nature / less than 20 second O; fixing nature ] 40 seconds or more [0087]. 3. Using a character grace liquid constituent and black ink, the alphanumeric character of black was printed and viewing estimated. That in which feathering is hardly conspicuous was made into O, although feathering was a little conspicuous, the thing of the level which is satisfactory practically was made into O, and about the thing of the level not more than it, it considered as x.



[0088] 4. bleeding Canon make -- the solid section of a liquid constituent, yellow, a Magenta, cyanogen, and each color ink of black was adjacently printed in the same printing mode as the printing mode E of color bubble-jet printer BJC-820J (1Pass, uni-directional printing), and the grade of the bleeding in the boundary section of each color was observed by viewing Bleeding made O what is hardly generated, although bleeding had occurred a little, what is in satisfactory level on substance was made into O, and the thing of the other level was taken as x.

[0089] 5. After printing the solid picture and alphanumeric character of each color ink of waterproof yellow, a Magenta, cyanogen, and black and leaving it for 1 hour, it was immersed for 10 seconds into tap water with a water temperature of 20 degrees C. Then, it took out from the water, and the filter paper was pressed lightly, the water of a record picture front face was drunk, it was air-dry as it is, and viewing estimated water resistance. The waterproof lowest ink was made into the waterproof evaluation result among yellow, a Magenta, cyanogen, and black. The waterproof error criterion is as follows.

O; there is no outflow of the record agent to a margin portion, and a greasing is hardly seen. Moreover, most blots of an alphanumeric character are not generated.

O; although the outflow of the record agent to a margin portion occurred a little and the alphanumeric character is blurred a little, it is the level which is satisfactory practically.

x; the outflow of the record agent to a margin portion is severe, and a greasing is remarkable. Moreover, a blot of an alphanumeric character is also severe.

In addition, the adhesion field to the record medium of the liquid constituent in the case of the above-mentioned evaluation is the same field as the image formation field of ink, and both a liquid constituent and the ink of the duty of printing are 100% altogether. Furthermore, the printing direction is a uni directional.

[0090] The evaluation result about the picture acquired in the example 1 - the example 8, and the example 1 of comparison is indicated to Table 2 about the above-mentioned evaluation criteria. To fixing nature, character grace, picture concentration, bleeding, and the picture with good water resistance having been acquired, in the example 1 of comparison, only the picture which is inferior in character grace by low concentration was acquired, but, moreover, it was inferior also to the water resistance of a picture with the example so that clearly from Table 2.

	画像濃度	定着性	文字品位	ブリーディング	耐水性
実施例 1	◎	○	◎	◎	◎
実施例 2	◎	○	○	○	◎
実施例 3	○	◎	◎	◎	◎
実施例 4	○	◎	○	○	◎
実施例 5	◎	○	◎	◎	◎
実施例 6	◎	○	◎	○	◎
実施例 7	◎	◎	◎	◎	◎
実施例 8	◎	◎	◎	○	◎
比較例 1	◎	△	◎	×	×

[0091] Table 2 Evaluation result

[0092] Three colors of the yellow in the liquid constituent A used in the example 9 example 1 and the ink I used in the example 1, a Magenta, and cyanogen were used, the solid picture was altogether recorded by duty 100%, and the so-called process black was formed. All the printed conditions were made the same as that of an example 1. It is good and all the evaluation results of the bleeding in the boundary section of the picture concentration at this time, fixing nature, character grace, water resistance and process black, and other colors are books.

[0093]

[Effect of the Invention] As explained above, when color ink-jet record to a regular paper is performed especially according to this invention, though it is high-speed fixing nature, it is high printing grace and sufficient picture concentration is obtained, and the homogeneity of a solid picture is also high, a high definition picture with good color-reproduction nature is acquired by bleeding loess, and the outstanding ink-jet record picture with which the above outstanding pictures may moreover be completely satisfied of water resistance is offered.



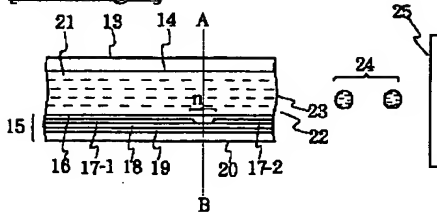
## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

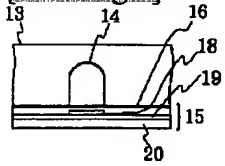
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DRAWINGS

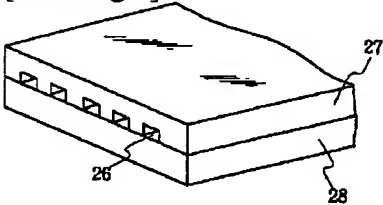
[Drawing 1]



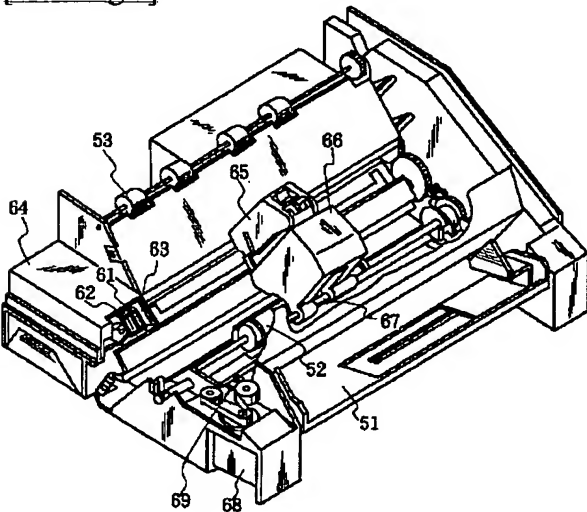
[Drawing 2]



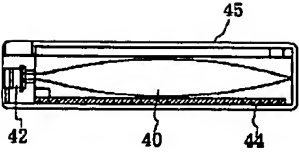
[Drawing 3]



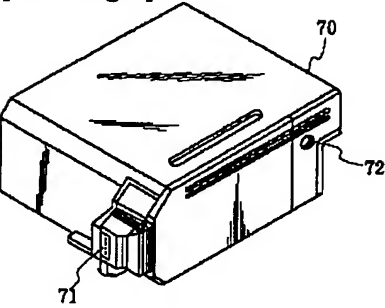
[Drawing 4]



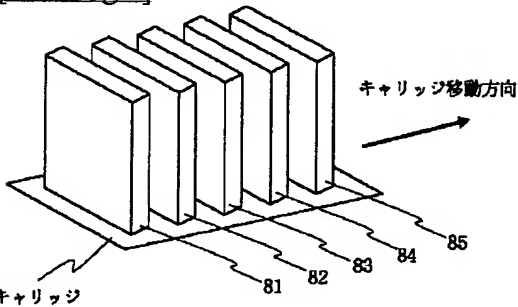
[Drawing 5]



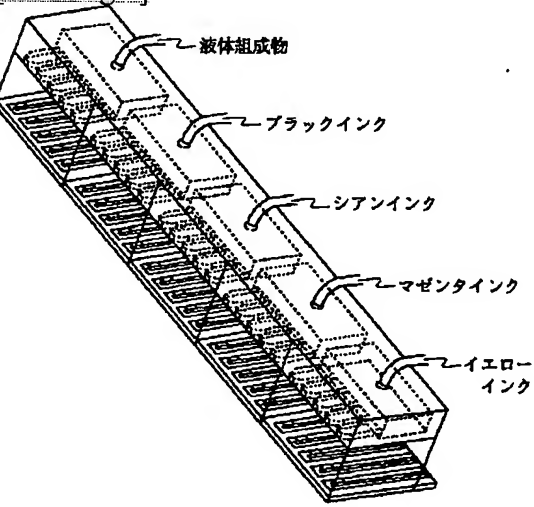
[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Drawing 8]

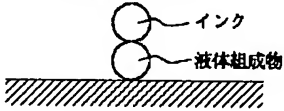


[Drawing 9]

(a) 液体組成物が記録媒体上に付与される



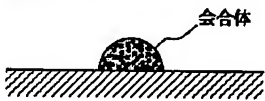
(b) インクの記録が行われる



(c) 液体組成物とインクが混合し、インク中の染料が瞬時に凝集する（この凝集は小さい）



(d) 凝集が大きくなる



(e) 固液分離し、溶剤のみ浸透する



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-72393

(43)公開日 平成8年(1996)3月19日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00	E			
B 4 1 J 2/01				
C 0 9 D 101/02	P C T			
		B 4 1 J 3/ 04	1 0 1 Y	
			1 0 1 Z	
審査請求 未請求 請求項の数25 F D (全 15 頁) 最終頁に続く				

(21)出願番号	特願平7-138852	(71)出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22)出願日	平成7年(1995)5月15日	(72)発明者	倉林 豊 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平6-179765	(72)発明者	高橋 勝彦 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
(32)優先日	平6(1994)7月8日	(74)代理人	弁理士 吉田 勝広 (外1名)
(33)優先権主張国	日本 (J P)		

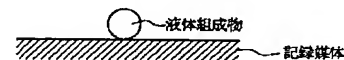
(54)【発明の名称】 液体組成物、インクセット、及びこれらを用いた画像形成方法と装置

(57)【要約】

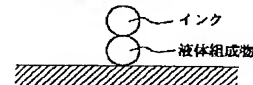
【目的】 普通紙に対するインクジェット記録を行う場合の課題である、良好な定着性を有しながら印字品位も良好であること、及び十分な画像濃度が得られベタ画像の均一性が高いこと、更に、カラー画像形成時における課題として、ブリーディングを防止すること、色再現性が良好であり高精細な画像が得られること、及び記録画像の耐水性を完全にすることの5点の問題の解決。

【構成】 少なくともカチオン性物質を含む液体組成物であって、更に微粉碎セルロースが含有されていることを特徴とする液体組成物、該液体組成物を組み合わせたインクセット、及びこれらを用いた画像形成方法と画像形成装置。

(a) 液体組成物が記録媒体上に付与される



(b) インクの記録が行われる



(c) 液体組成物とインクが混合し、インク中の染料が瞬時に凝集する（この凝集は小さい）



(d) 凝集が大きくなる



(e) 固液分離し、溶剤のみ浸透する



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくともカチオン性物質を含む液体組成物であって、更に微粉碎セルロースが含有されていることを特徴とする液体組成物。

【請求項2】 分子量1,000以下のカチオン性物質が含有されている請求項1に記載の液体組成物。

【請求項3】 微粉碎セルロースの平均粒子径が5.0  $\mu\text{m}$ 以下である請求項1又は請求項2に記載の液体組成物。

【請求項4】 カチオン性物質と微粉碎セルロースとが、合わせて0.05～20重量%の範囲で含有されている請求項1～請求項3のいずれかに記載の液体組成物。

【請求項5】 カチオン性物質と微粉碎セルロースとが、重量比で10:1～1:10の範囲で併有されている請求項1～請求項4のいずれかに記載の液体組成物。

【請求項6】 更に、カチオン性ポリマーが含まれている請求項1～請求項5のいずれかに記載の液体組成物。

【請求項7】 カチオン性ポリマーの分子量が2,000以上である請求項6に記載の液体組成物。

【請求項8】 更に水と水溶性有機溶剤とを含む請求項1～請求項7のいずれかに記載の液体組成物。

【請求項9】 カチオン性物質が界面活性剤である請求項1～請求項8のいずれかに記載の液体組成物。

【請求項10】 請求項1～請求項9のいずれかに記載の液体組成物と、イエロー、マゼンタ、シアン、ブラック、レッド、ブルー、グリーンからなる各色インク群から選ばれる少なくとも1色のインクとが組み合わされていることを特徴とするインクセット。

【請求項11】 請求項1～請求項9のいずれかに記載の液体組成物と、イエロー、マゼンタ、シアンの3色のインクとが組み合わされていることを特徴とするインクセット。

【請求項12】 請求項1～請求項9のいずれかに記載の液体組成物と、イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの4色のインクとが組み合わされていることを特徴とするインクセット。

【請求項13】 インクがアニオン性化合物を含む請求項10～請求項12のいずれかに記載のインクセット。

【請求項14】 インクがアニオン性基を有する水溶性染料を含む請求項10～12の何れかに記載のインクセット。

【請求項15】 インクが顔料とアニオン性化合物とを含む請求項10～請求項12のいずれかに記載のインクセット。

【請求項16】 請求項1～請求項9のいずれかに記載の液体組成物を記録媒体の少なくとも画像形成領域に付着させる工程(A)と、少なくともアニオン性化合物を含有するインクをインクジェット記録方式により記録媒体に付与する工程(B)とを含むことを特徴とする画像

形成方法。

【請求項17】 インクジェット記録方式がオンデマンド型インクジェット記録方式である請求項16に記載の画像形成方法。

【請求項18】 液体組成物をインクジェット記録方式により記録媒体に付着させる請求項16に記載の画像形成方法。

【請求項19】 インクジェット記録方式がインクに熱エネルギーを作用させるインクジェット記録方式である請求項16～請求項18のいずれかに記載の画像形成方法。

【請求項20】 工程(A)を工程(B)に先立って行う請求項16に記載の画像形成方法。

【請求項21】 工程(A)を工程(B)の後に行う請求項16に記載の画像形成方法。

【請求項22】 請求項10～請求項15のいずれかに記載のインクセットの収納部と、インクジェット記録手段とを有することを特徴とする画像形成装置。

【請求項23】 請求項1～請求項9のいずれかに記載の液体組成物の収納部及びその吐出手段を有する第1の記録ユニットと、少なくともアニオン性化合物を含有するインクの収納部及びその吐出手段を有する第2の記録ユニットとを備えたことを特徴とする画像形成装置。

【請求項24】 吐出手段がインクジェット記録手段である請求項23に記載の画像形成装置。

【請求項25】 インクジェット記録手段がインクに熱エネルギーを作用させてインク滴を形成する手段である請求項22～請求項24のいずれかに記載の画像形成装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、普通紙に対してカラー画像の形成するときに生じる、所謂、カラーブリーディング(現象)を低減し、且つ耐水性のある画像を得る技術に関し、とりわけインクジェット記録方式を利用した画像形成に最適に使用される液体組成物、該液体組成物を組み合わせたインクセット、及びこれらを用いた画像形成方法と画像形成装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方法は、インクの小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体にインクを付着させて記録を行うものである。特に、特公昭61-59911号公報、特公昭61-59912号公報、特公昭61-59914号公報において開示された、吐出エネルギー供給手段として電気熱変換体を用い、熱エネルギーをインクに与えて気泡を発生させることにより液滴を吐出させる方式のインクジェット記録方法によれば、記録ヘッドの高密度マルチオリフィス化を容易に実現することが出来、高解像度及び高品位の画像を高速で記録することが出来る。

【0003】しかしながら、従来のインクジェット記録方法に用いられるインクとしては、水を主成分とし、これに乾燥防止、ノズルの目詰まり防止等の目的でグリコール等の水溶性高沸点溶剤が含有されたものが一般的である為、この様なインクを用い普通紙に記録を行った場合には、十分な定着性が得られなかったり、記録紙表面における填料やサイズ剤の不均一な分布によると推定される不均一画像が発生する等の問題を生じていた。又、特にカラー画像を得ようとした場合には、ある色のインクが記録紙に定着する以前に複数の色のインクが次々と重ねられることから、異色の画像の境界部分で色が滲んだり、不均一に混ざり合っ(以下、この現象をブリーディングと呼ぶ)、満足すべき画像が得られないという問題があった。

【0004】これに対し定着性を高める手段として、特開昭55-65269号公報に、インク中に界面活性剤等の浸透性を高める化合物を添加する方法が開示されている。又、特開昭55-66976号公報には、揮発性溶剤を主体としたインクを用いることが開示されている。しかし、前者のインク中に界面活性剤等を添加する方法では、記録紙へのインクの浸透性が高まり、インクの定着性やブリーディングについてはある程度向上するものの、インク中の色材も記録紙の奥深くまで浸透してしまう為、画像濃度及び彩度が低下する等の不都合が生じる。その他、インクの横方向に対する広がりも発生し、その結果、エッジのシャープさが低下したり、解像度が低下したりする等の問題も発生した。一方、揮発性溶剤を主体としたインクを用いる後者の方法の場合には、上記した前者の場合と同様の不都合が生じるのに加え、記録ヘッドのノズル部での溶剤の蒸発による目詰まりが発生し易く、好ましくなかった。

【0005】更に、上述した問題を改善する為に、インクの噴射に先だち、記録媒体上に予め画像を良好にせしめる液体を付着させておく方法が提案されている。例えば、特開昭63-299971号公報には、1分子あたり2個以上のカチオン性基を有する有機化合物を含有する液体を記録媒体上に付着させた後、アニオン性の染料が含有されたインクで記録する方法が開示されている。又、特開昭64-9279号公報には、コハク酸等を含有した酸性液体を記録媒体上に付着させた後、アニオン性染料が含有されたインクで記録する方法が開示されている。更に、特開昭64-63185号公報には、染料を不溶化させる液体をインクの記録に先だち付与するという方法が開示されている。

【0006】しかしながら、上記何れの方法も染料自体の析出により画像のしみや耐水性を向上させようとするものである為、前述したカラーインク間におけるブリーディング抑制効果が不十分であり、又、析出した染料が記録紙上で不均一に分布し易い為記録紙のバルブ繊維に対する被覆性が悪く画像の均一感が低下することにな

る。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、上記の実情に鑑み下記に挙げる5点の課題を解決する為になされたものである。即ち、普通紙に対するインクジェット記録を行う場合の課題としては、下記の2点が挙げられる。

① 良好な定着性を有しながら印字品位も良好であること。

② 十分な画像濃度が得られ、ベタ画像の均一性が高いこと。

又、特に普通紙に対するカラー画像形成時においては上記の点に加えて下記の3点が課題として挙げられる。

③ ブリーディングを防止すること。

④ 色再現性が良好であり、高精細な画像が得られること。

⑤ 記録画像の耐水性を完全にすること。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は、以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、少なくともカチオン性物質を含む液体組成物であって、更に微粉砕セルロースが含有されていることを特徴とする液体組成物、該液体組成物を組み合わせたインクセット、及びこれらを用いた画像形成方法と画像形成装置である。

【0009】

【作用】図9に従って、本発明のカチオン性物質を含む液体組成物の画像形成時における機能について説明する。尚、説明の簡略化の為に、アニオン性基を含む水溶性染料を含有する染料インクを使用して記録する場合について説明するが、アニオン性化合物と顔料とが含有されている顔料インクを用いて記録する場合も同様である。

【0010】本発明にかかる液体組成物は、アニオン性化合物を含む、例えば、色材として染料を含むインクと共に用いた場合に、記録紙上或いは記録紙に浸透した位置でインクと混合されると、図9の(c)に示す様に、反応の第1段階として、液体組成物中に含まれているカチオン性物質のうちの低分子量の成分と、インク中のアニオン性化合物とがイオンの相互作用により会合を起こし、インク中の染料が瞬間的に凝集し溶液相から分離を起こす。

【0011】次に反応の第2段階として、アニオン性化合物と低分子量のカチオン性物質との会合体が、液体組成物中に含まれる(好ましくは、平均粒子径が5.0 $\mu$ m以下の)微粉砕セルロースにより吸着される為、上記した会合で生じた染料の凝集体のサイズが更に大きくなり(図9(d)図示)、記録紙の繊維間の隙間に入り込みにくくなる。その結果、固液分離し、液体部分のみが記録紙中にしみ込むことになる為(図9(e)図示)、印字品位の向上と定着性向上の両立が図られる。



5

【0012】同時に、上述した様なメカニズムにより生成した、カチオン性物質の低分子量の成分とアニオン性染料と微粉碎セルロースとで形成される凝集体の粘性が大きくなり、液媒体の動きと共に移動することがないので、前述した従来のフルカラーの画像形成時の様に、隣接したドットが異色のインクで形成されていたとしても互いに混じり合う様なことはなく、ブリーディングも起こらない。又、上記凝集体は本質的に水不溶性である為、形成された画像の耐水性は完全なものとなる。又、微粉碎セルロースの遮蔽効果により形成された画像の耐光堅牢性も向上するという効果も有する。

【0013】

【好ましい実施態様】次に本発明の好ましい実施態様について述べ、本発明を更に詳細に説明する。まず、カチオン性物質を含む液体組成物について述べる。本発明の液体組成物は、少なくともカチオン性物質を含む液体組成物であって、（好ましくは、分子量1,000以下の）カチオン性物質と（好ましくは、平均粒子径が5.0μm以下の）微粉碎セルロースとが含有されていることを特徴とし、好ましくは、更に分子量2,000以上のカチオン性ポリマーが含有された態様とする。

【0014】本発明のインクセットは、上記の様な本発明の液体組成物が用いられていることを特徴とし、好ましくは、液体組成物と共に使用される記録用の有色インクとして、少なくともアニオン性基を含む染料が含有されているインクか、又は少なくともアニオン性化合物と顔料とが含有されているインクを用いる。

【0015】本発明の液体組成物の作用効果は上述した通りであり、液体組成物中に含まれるカチオン性物質と、インク中に含まれているアニオン性基を有する水溶性染料、又は顔料と共に用いられているアニオン性化合物が、イオンの相互作用により先ず会合を形成する。尚、この会合の形成反応速度は極めて速い必要がある。

【0016】本発明の液体組成物の構成成分について以下に説明する。本発明の液体組成物の必須成分であるカチオン性物質としては、好ましくは、分子量1,000以下のカチオン性物質であれば何れのものでも好適に用いられるが、本発明において更に好ましくは、分子量100~700の低分子量のカチオン性物質を用いる。分子量が100より小さいと耐水性向上効果が小さく、1000、更に好ましくは700よりも大きいと染料の種類によっては発色性低下の傾向があり、あまり好ましくない。

【0017】この様なカチオン性物質としては、具体的には例えば、1級、2級及び3級アミン塩型の化合物、具体的にはラウリルアミン、ヤシアミン、ステアリアルアミン、ロジンアミン等の塩酸塩、酢酸塩等；第4級アンモニウム塩型の化合物、具体的にはラウリルトリメチル

6

クロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ベンジルトリブチルアンモニウムクロライド、塩化ベンザルコニウム等；ピリジニウム塩型化合物、具体的にはセチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムブロマイド等；イミダゾリン型カチオン性化合物、具体的には2-ヘプタデセニル-ヒドロキシエチルイミダゾリン等；高級アルキルアミンのエチレンオキシド付加物、具体的にはジヒドロキシエチルステアリアルアミン等が挙げられる。

【0018】更に本発明では、この場合に、あるpH領域においてカチオン性を示す両性界面活性剤も使用することが出来る。より具体的には、アミノ酸型両性界面活性剤； $R-NH-CH_2-CH_2-COOH$ 型の化合物；ベタイン型の化合物、具体的には、ステアリルジメチルベタイン、ラウリルジヒドロキシエチルベタイン等のカルボン酸塩型両性界面活性剤の他、硫酸エステル型、スルホン酸型、リン酸エステル型等の両性界面活性剤等が挙げられる。勿論、これらの両性界面活性剤を使用する場合には、それらの等電点以下のpHになる様に液体組成物を調整するか、記録媒体上でインクと混合した場合に該等電点以下のpHになる様に調整するかの何れかの方法をとる必要がある。以上、低分子カチオン性化合物の例を挙げたが、本発明で使用する事の出来る化合物は必ずしもこれらに限定されないことは言うまでもない。

【0019】次に、本発明の液体組成物のもう一つの必須成分である（好ましくは、平均粒子径が5.0μm以下の）微粉碎セルロースについて説明する。当該微粉碎セルロースの本発明における作用及び効果についてはやはり上述した通り、液体組成物とインクとの反応の第2段階として、第1段階で得られたアニオン性基を有する染料と低分子カチオン性物質とからなる会合体を分子中に吸着せしめ、会合で生じた染料の凝集体のサイズを更に大きくして記録紙の繊維間の隙間に入り込みにくくすることにより、インク内の色材を記録紙上に残し、且つ固液分離された液体部分のみを記録紙中に滲み込ませることで印字品位と定着性の両立を達成することにある。

【0020】上記の様な作用効果を有する微粉碎セルロースとは、植物繊維を乾燥して得られる結晶セルロースを更に粉碎して、微粒子状或いは微細結晶状に加工したものをいうが、本発明に使用される微粉碎セルロースの好適な粒子径は、レーザー散乱方式により測定される平均粒径で5.0μm以下のものとするのが好ましい。5.0μmより大きいと、インクジェット記録ヘッドのノズル近傍での固着が起り易い為、好ましくない。

【0021】又、本発明の効果を更に向上させる為に、本発明において上記した微粉碎セルロースの他に、更に分子量2,000以上のカチオン性ポリマーを併用させてもよい。この際に用いられるカチオン性ポリマーとしては、例えば、ポリアリアルアミン塩酸塩、ポリアミンスルホン塩酸塩、ポリビニルアミン塩酸塩、キトサン酢酸

7

塩等を挙げることが出来るが、勿論これらに限定されるわけではない。又、上記の塩酸塩型、酢酸塩型に限定されるわけでもない。

【0022】本発明においては、上記のカチオン性ポリマーとして、ノニオン性ポリマーの一部をカチオン化した化合物を用いてもよい。この様なものとしては、具体的には、ビニルピロリドンとアミノアルキルアルキレート4級塩との共重合体、アクリルアミドとアミノメチルアクリルアミド4級塩との共重合体等を挙げることが出来るが、勿論これらの化合物に限定されないことは言うまでもない。尚、本発明で述べる分子量とは、特に断りのない限り、GPCにより求めたポリエチレンオキシド換算の重量平均分子量のことを指す。

【0023】本発明の液体組成物中に含有されるこれらの成分の量としては、カチオン性物質と微粉碎セルロースとを合わせた含有量が、重量基準で0.05～20重量%が好適な範囲であり、より好ましくは0.5～5重量%の範囲であるが、各々使用する物質の組み合わせにより、最適な範囲を決定する必要がある。又、液体組成物中のカチオン性物質と微粉碎セルロースの混合割合は、重量基準で10:1～1:10、好ましくは5:1～1:5の範囲である。この割合が10:1を超えると印字物の耐水性が低下し易く、逆に1:10以下ではブリーディングの抑制が不十分であり、画像のエッジシャープネスが低下し易い為、好ましくない。

【0024】次に、液体組成物を構成するその他の成分について具体的に説明する。本発明にかかる液体組成物は、上記したカチオン性物質と微粉碎セルロースの他に通常、水、水溶性有機溶剤及びその他の添加剤からなる。本発明で使用される水溶性有機溶剤としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類、アセトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレングリコール類、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の1価アルコール類の他、グリセリン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-イミダゾリジノン、トリエタノールアミン、スルホラン、ジメチルサルホキサイド等が用いられる。上記水溶性有機溶剤の含有量について特に制限はないが、液体全重量の5～60重量%、更に好ましくは、5～40重量%が好適な範囲である。

【0025】又、本発明の液体組成物には更にこの他、

8

必要に応じて粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、各種界面活性剤、酸化防止剤及び蒸発促進剤等の添加剤を適宜配合してもかまわない。界面活性剤の選択は、液体の記録媒体への浸透性を調整する上で特に重要である。

【0026】本発明の液体組成物は、無色であるのがより好ましいが、記録媒体上でインクと混合された際に、各色インクの色調を変えない範囲の淡色のものでもよい。更に、以上の様な液体組成物の各種物性の好適な範囲としては、25℃付近で、pHを3～12、好ましくは3～8、より好ましくは3～5とし、表面張力を10～60dyn/cm、より好ましくは10～40dyn/cmとし、粘度を1～30cps、としたものである。尚、後述するが、本発明の液体組成物の表面張力は、該液体組成物と共に使用されるインクの表面張力よりも低い方が好ましい。

【0027】次に、本発明のインクセットを構成するインクについて説明する。本発明で使用されるインクは、色材としてアニオン性基を含有する水溶性染料を用いるか、又は色材として顔料を用いる場合には、アニオン性化合物を併用させたものを用いるのが好ましい。本発明で使用される上記の様なインクには、更にこれに、水、水溶性有機溶剤及びその他の成分、例えば、粘度調整剤、pH調整剤、防腐剤、界面活性剤、酸化防止剤等が必要に応じて含まれる。

【0028】本発明で使用されるアニオン性基を含有する水溶性染料としては、カラーインデックス(COLOR INDEX)に記載されている水溶性の酸性染料、直接染料、反応性染料であれば特に限定はない。又、カラーインデックスに記載のないものでも、アニオン性基、例えば、スルホン基及びカルボキシル基等を有するものであれば特に制限はない。ここでいう水溶性染料の中には、溶解度のpH依存性があるものも当然に含まれる。

【0029】上記の様な色材として水溶性染料が含有されているインクに含有される水溶性有機溶剤としては、前記した液体組成物に使用される水溶性有機溶剤を同様に用いることが出来る。又、これらの水溶性有機溶剤のインク中の含有量の好適な範囲についても同様とする。更に、インクの好適な物性範囲についても、液体組成物の場合と全く同様である。但し、インクの表面張力については、インクの表面張力を本発明の液体組成物の表面張力よりも高くした方が、本発明の画像形成方法を実施するにあたって有効な場合があり、好ましい。これは、この様に両者の表面張力を調整すれば、例えば、印字プロセス上、先に打ち込まれた液体組成物が、後から打ち込まれるインクの記録媒体上での濡れ性を均一にし得る効果を発揮する為であろうと考えられるが、その詳細は明らかではない。

【0030】本発明で使用されるインクの色材として顔料を用いる場合には、顔料の量は、インク全重量に対し

て、重量比で1~20重量%、好ましくは2~12重量%の範囲で用いる。本発明において使用される顔料としては、具体的には、黒色のインクに使用されるものとしてカーボンブラックが挙げられるが、例えば、ファーンズ法、チャネル法で製造されたカーボンブラックであって、一次粒子径が15~40m $\mu$ 、BET法による比表面積が50~300m<sup>2</sup>/g、DBP吸油量が40~150ml/100g、揮発分が0.5~10%、pH値が2~9等の特性を有するものが好ましく用いられる。この様な特性を有する市販品としては、例えば、No. 2300、No. 900、MCF88、No. 33、No. 40、No. 45、No. 52、MA7、MA8、No. 2200B（以上、三菱化成製）、RAVEN1255（以上、コロムビア製）、REGAL400R、REGAL330R、REGAL660R、MOGUL L（以上キャボット製）、ColorBlack FW1、COLOR Black FW18、Color Black S170、Color Black S150、Printex 35、Printex U（以上、デグッサ製）等があり、何れも好ましく使用することが出来る。

【0031】又、イエローのインクに使用される顔料としては、例えば、C. I. Pigment Yellow 1、C. I. Pigment Yellow 2、C. I. Pigment Yellow 3、C. I. Pigment Yellow 13、C. I. Pigment Yellow 16、C. I. Pigment Yellow 83等が挙げられ、マゼンタのインクに使用される顔料としては、例えば、C. I. Pigment Red 5、C. I. Pigment Red 7、C. I. Pigment Red 12、C. I. Pigment Red 48 (Ca)、C. I. Pigment Red 48 (Mn)、C. I. Pigment Red 57 (Ca)、C. I. Pigment Red 112、C. I. Pigment Red 122等が挙げられ、シアン色のインクに使用される顔料としては、例えば、C. I. Pigment Blue 1、C. I. Pigment Blue 2、C. I. Pigment Blue 3、C. I. Pigment Blue 15:3、C. I. Pigment Blue 16、C. I. Pigment Blue 22、C. I. Vat Blue 4、C. I. Vat Blue 6等が挙げられるが、これらに限られるものではない。又、以上の他、本発明の為に新たに製造された顔料も勿論使用することが可能である。

【0032】又、顔料を使用する場合にインク中に含有させる分散剤としては、水溶性樹脂ならどの様なものでも使用することが出来るが、重量平均分子量が1,000~30,000の範囲のものが好ましく、更に好ましくは、3,000~15,000の範囲のものが好まし

く使用される。この様な分散剤として、具体的には、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン、ビニルナフタレン誘導体、 $\alpha$ 、 $\beta$ -エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族アルコールエステル等、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体、酢酸ビニル、ビニルピロリドン、アクリルアミド、及びその誘導体等から選ばれた少なくとも2つ以上の単量体（このうち少なくとも1つは親水性単量体）からなるブロック共重合体、或いはランダム共重合体、グラフト共重合体、又はこれらの塩等が挙げられる。或いは、ロジン、シェラック、デンプン等の天然樹脂も好ましく使用することが出来る。これらの樹脂は、塩基を溶解させた水溶液に可溶であり、アルカリ可溶性樹脂である。尚、これらの顔料分散剤として用いられる水溶性樹脂は、インク全重量に対して0.1~5重量%の範囲で含有させるのが好ましい。

【0033】特に、上記した様な顔料が含有されているインクの場合には、インク全体が中性又はアルカリ性に調整されていることが好ましい。この様なものとすれば、顔料分散剤として使用される水溶性樹脂の溶解性を向上させ、長期保存性に一層優れたインクとすることが出来るので好ましい。但し、この場合、インクジェット記録装置に使われている種々の部材の腐食の原因となる場合があるので、好ましくは、7~10のpH範囲とするのが望ましい。この際に使用されるpH調整剤としては、例えば、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の各種有機アミン、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物等の無機アルカリ剤、有機酸や鉱酸等が挙げられる。上記した様な顔料及び分散剤である水溶性樹脂は、水性液媒体中に分散又は溶解される。

【0034】本発明で使用される顔料が含有されたインクにおいて好適な水性液媒体は、水及び水溶性有機溶剤の混合溶媒であり、水としては種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水（脱イオン水）を使用するのが好ましい。

【0035】水と混合して使用される水溶性有機溶剤としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、

ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン；エチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類；N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でもジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル）エーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルが好ましい。

【0036】上記した様な水溶性有機溶剤のインク中の含有量は、一般的にはインク全重量の3～50重量%の範囲とし、好ましくは3～40重量%の範囲とする。又、使用される水の含有量としては、インク全重量の10～90重量%、好ましくは30～80重量%の範囲とする。

【0037】又、本発明で使用する顔料が含有されたインクは、上記の成分の他に、必要に応じて所望の物性値を持つインクとする為に、界面活性剤、消泡剤、防腐剤等を適宜に添加することが出来る。又、色材として上記顔料の他に前記した様な水溶性染料等を適宜添加することも出来る。又、前記と同様に、顔料が含有されているインクを用いる場合も、インクの表面張力が本発明の液体組成物の表面張力よりも大きい方が好ましい為、インク中に含有させる界面活性剤等によりインクの表面張力をその様に調整するのが好ましい。

【0038】上記した様な顔料が含有されたインクの作製方法としては、始めに、分散剤としての水溶性樹脂及び水が少なくとも含有された水性媒体に顔料を添加し、攪拌した後、後述の分散手段を用いて分散を行い、必要に応じて遠心分離処理を行って所望の分散液を得る。次に、この分散液にサイズ剤、及び、上記で挙げた様な適宜に選択された添加剤成分を加え、攪拌して本発明で使用するインクとする。

【0039】尚、分散剤として前記した様なアルカリ可溶型樹脂を使用する場合には、樹脂を溶解させる為に塩基を添加することが必要であるが、この際の塩基類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、アミンメチルプロパノール、アンモニア等の有機アミン、或いは水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩基が好ましく使用される。

【0040】又、顔料が含有されているインクの作製方法においては、顔料を含む水性媒体を攪拌し分散処理する前に、プレミキシングを30分以上行うのが効果的である。即ち、この様なプレミキシング操作は、顔料表面の濡れ性を改善し、顔料表面への分散剤の吸着を促進することが出来る為、好ましい。

【0041】上記した顔料の分散処理の際に使用される分散機は、一般に使用される分散機なら、如何なるものでもよいが、例えば、ボールミル、ローミル及びサンドミル等が挙げられる。その中でも、高速型のサンドミルが好ましく使用され、この様なものとしては、例えば、スーパーミル、サンドグラインダー、ピーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノミル、パールミル及びコボルミル（何れも商品名）等が挙げられる。

【0042】又、顔料が含有されているインクをインクジェット記録方法に使用する場合には、耐目詰り性等の要請から、最適な粒度分布を有する顔料が用いられるが、所望の粒度分布を有する顔料を得る方法としては、分散機の粉砕メディアのサイズを小さくすること、粉砕メディアの充填率を大きくすること、処理時間を長くすること、吐出速度を遅くすること、粉砕後フィルターや遠心分離機等で分級すること及びこれらの手法の組合せ等の手法が挙げられる。

【0043】本発明において、顔料を含有するインクを使用する場合には、インク中に上記で説明した各種成分の他に、アニオン性の界面活性剤或いはアニオン性の高分子物質等、アニオン性化合物を添加するのが好ましい。特に、分散剤としてアニオン性化合物が用いられていない場合には、この様なアニオン性物質を添加することが必須である。この際の添加量としては、0.05～10重量%、好ましくは0.2～5重量%とする。又、両性界面活性剤をその等電点以下のpHに調整して含有させるのも好ましい態様である。この際に使用されるアニオン性界面活性剤の例としては、カルボン酸塩型、硫酸エステル型、スルホン酸塩型、リン酸エステル型等、一般に使用されているものを何れも好ましく使用することが出来る。又、アニオン性高分子の例としては、アルカリ可溶型の樹脂、具体的には、ポリアクリル酸ソーダ、或いは高分子の一部にアクリル酸を共重合したもの等を挙げることが出来るが、勿論、これらに限定されない。

【0044】次に本発明の画像形成方法について説明するが、本発明の画像形成方法は、上記した様な液体組成物を記録媒体上の画像形成領域、又は画像形成領域とその近傍とに付着させる工程（A）と、少なくともアニオン性基を含む染料が含有されているインク、又は少なくともアニオン性化合物と顔料が含有されているインクを記録信号に従って吐出オリフィスから液滴として記録媒体に噴射する工程（B）とを含むことを特徴とする。尚、本発明でいう画像形成領域とは、インクのドットが付着する領域のことであり、画像形成領域の近傍とは、インクのドットが付着する領域の外側の1～5ドット程度離れた領域のことを指す。

【0045】本発明の画像形成方法としては、前記した本発明の液体組成物とインクとが記録媒体上で共存する状態となれば何れのものでもよく、従って、液体組成物とインクの何れを先に記録媒体上に付与するかは問題

ではない。又、液体組成物を記録媒体に先に付着させた場合に、液体組成物を記録媒体に付着せしめてからインクを記録媒体上に付着させるまでの時間については特に制限されるものではないが、ほぼ同時、或いは数秒以内にインクを記録媒体上に付着させるのが好ましい。

【0046】上記した画像形成方法に使用される記録媒体としては、特に限定されるものではなく、従来から使用されている、コピー用紙、ボンド紙等のいわゆる普通紙が好適に使用される。勿論、インクジェット記録用に特別に作製されたコート紙やOHP用透明フィルムも好適に使用される。更に、一般の上質紙や光沢紙にも好適に使用することが出来る。

【0047】液体組成物を記録媒体上に付着せしめる方法としては、例えば、スプレーやローラー等によって記録媒体の全面に付着せしめる方法も考えられるが、更に好ましくは、インクが付着する画像形成領域、或いは画像形成領域とその画像形成領域の近傍にのみに選択的且つ均一に液体組成物を付着せしめることの出来るインクジェット方式により行うのが好ましい。又、この際には、種々のインクジェット記録方式を用いることが出来るが、特に好ましいのは、熱エネルギーによって発生した気泡を用いて液滴を吐出する方式である。

【0048】次いで、本発明に用いられる記録装置について説明する。本発明には記録ヘッドの記録インクに記録信号を与え、発生した熱エネルギーにより液滴を吐出する方式が好ましい。その装置の主要部である記録ヘッドの構成を図1、図2、図3に示す。

【0049】ヘッド13はインクを通す溝14を有するガラス、セラミック、又はプラスチック板等と感熱記録に用いられる発熱抵抗体を有する発熱ヘッド15（図では薄膜ヘッドが示されているが、これに限定されるものではない）とを接着して得られる。発熱ヘッド15は酸化シリコン等で形成される保護膜16、アルミニウム電極17-1及び17-2、ニクロム等で形成される発熱抵抗体層18、蓄熱層19、アルミナ等の放熱性のよい基板20よりなっている。

【0050】記録インク21は吐出オリフィス22まで来ており、圧力Pによりメニスカス23を形成している。ここで、アルミニウム電極17-1及び17-2に電気信号が加わると、発熱ヘッド15のnで示される領域が急激に発熱し、ここに接しているインク21に気泡が発生し、その圧力でメニスカス23が突出し、吐出オリフィス22よりインク小滴24となり、被記録材25に向かって飛翔する。図3には図1に示したノズルを多数並べた記録ヘッドの概略図を示す。該記録ヘッドは多数の流路を有するガラス板等27と図1において説明したものと同様の発熱ヘッド28を密着して作られる。尚、図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は図1のA-B線での断面図である。

【0051】図4に、該ヘッドを組み込んだインクジェ

ット記録装置の一例を示す。図4において、61はワイピング部材としてのブレードで、その一端はブレード保持部材によって保持されて固定端となり、カレンチレバーの形態をなす。ブレード61は記録ヘッド65による記録領域に隣接した位置に配置され、又、本例の場合、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。62は、記録ヘッド65の吐出口面のキャップであり、ブレード61に隣接するホームポジションに配設され、記録ヘッド65の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に63はブレード61に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード61と同様、記録ヘッド65の移動経路中に突出した形態で保持される。前記ブレード61、キャップ62及びインク吸収体63によって吐出回復部64が構成され、ブレード61及びインク吸収体63によってインク吐出口面に水分、塵等の除去が行われる。

【0052】65は吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、66は記録ヘッド65を搭載してその移動を行う為のキャリッジである。キャリッジ66はガイド軸67と摺動可能に係合し、キャリッジ66の一部はモーター68によって駆動されるベルト69と接続（図示せず）している。これによりキャリッジ66はガイド軸67に沿った移動が可能となり、記録ヘッド65による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【0053】51は被記録材を挿入するための給送部、52はモーター（図示せず）により駆動される送りローラーである。これらの構成によって記録ヘッド65の吐出口面と対向する位置へ被記録材が給送され、記録が進行するにつれて、排出ローラー53を配した排出部へ排出される。

【0054】上記構成において記録ヘッド65が記録終了等でホームポジションに戻る際、吐出回復部64のキャップ62は記録ヘッド65の移動経路から退避しているが、ブレード61は移動経路中に突出している。この結果、記録ヘッド65の吐出口面がワイピングされる。尚、キャップ62が記録ヘッド65の吐出口面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ62は記録ヘッドの移動経路中に突出するように移動する。

【0055】記録ヘッド65がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ62及びブレード61は前記したワイピング時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド65の吐出口面はワイピングされる。前記の記録ヘッド65のホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりではなく、記録ヘッド65が記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピング

が行われる。

【0056】図5は、ヘッドにインク供給部材、例えばチューブを介して供給されるインクを収容したインクカートリッジ45の一例を示す図である。ここで40は供給用インクを収容したインク収容部、例えばインク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針（図示せず）を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能ならしめる。44は廃インクを受容するインク吸収体である。インク収容部としては、インクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが好ましい。

【0057】本発明で使用するインクジェット記録装置としては、前記の如きヘッドとインクカートリッジが別体となったものに限らず、図6に示す如きそれらが一体となったものも好適に用いられる。

【0058】図6において、70は記録ユニットであって、この中にインクを収容したインク収容部、例えばインク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが複数のオリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としては、例えばポリウレタンを用いることができる。72は記録ユニット内部を大気に連通させるための大気連通口である。この記録ユニット70は、図4で示す記録ヘッドに代えて用いられるものであって、キャリッジ66に対し着脱自在になっている。尚、本発明に使用する記録装置において、上記ではインクに熱エネルギーを作用させてインク液滴を吐出するインクジェット記録装置を例に挙げたが、そのほか圧電素子を使用するピエゾ方式のインクジェット記録装置でも同様に利用できる。

【0059】さて、本発明の記録方法を実施する場合に\*

#### 液体組成物Aの成分

- ・ベンジルトリー-n-ブチルアンモニウムクロライド（分子量：311）  
5.0部
- ・セオラスクリーム（平均粒子径3.5 $\mu$ m）【旭化成製、微結晶性セロス、10%スラリー】  
10.0部
- ・ジエチレングリコール  
10.0部
- ・イオン交換水  
75.0部

【0062】（インクIの作製）次に、下記の成分を混合し、更にポアサイズが0.22 $\mu$ mのメンブレンフィルター（商品名：フロロポアフィルター、住友電工製）にて加圧濾過して、pHが4.8に調整されているアニオン性基を含む染料が含有されているイエロー、マゼン

#### イエローインクY1

- ・C. I. ダイレクトイエロー86  
2部
- ・チオジグリコール  
10部
- ・アセチレノールEH  
0.05部
- ・イオン交換水  
87.95部

【0064】

#### マゼンタインクM1

\*は、例えば、前記図3に示した記録ヘッドを5つキャリッジ上に並べた記録装置を使用する。図7はその一例である。81、82、83、84はそれぞれイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック各色の記録インクを吐出するための記録ヘッドである。又、85は無色の液体組成物を吐出するヘッドである。該ヘッドは前記した記録装置に配置され、記録信号に応じて、各色の記録インクを吐出する。又、無色の液体組成物は、例えば、それに先立ち、少なくとも各色の記録インクが記録紙に付着する部分に予め付着させておく。図7では記録ヘッドを5つ使用した例を示したが、これに限定されるものではなく、図8に示した様に、1つの記録ヘッドでイエロー、マゼンタ、シアン、ブラック及び無色の液体組成物を液流路を分けて行うのも好ましい。勿論、液体組成物とインクの記録順が上記した順序とは逆になる様なヘッドの配置をとってもよい。

【0060】

【実施例】以下に実施例及び比較例を示して、本発明を更に具体的に説明する。尚、文中「部」及び「%」とあるのは、特に示さない限り重量基準とする。微粉碎セロスの粒子径は、レーザー散乱方式により測定した。又、カチオン性物質の分子量は、GPCで測定したポリエチレンオキシド換算の重量平均分子量であり、顔料インクの分散剤の重量平均分子量については、スチレンポリマーを標準としたGPC法により測定した。

【0061】実施例1

まず、下記の成分を混合溶解した後、更にポアサイズが0.22 $\mu$ mのメンブレンフィルター（商品名：フロロポアフィルター、住友電工製）にて加圧濾過し、pHが4.8に調整されている液体組成物Aを得た。

タ、シアン、ブラックの各色インクY1、M1、C1、B1を得た。このY1、M1、C1及びB1をインクIとした。

【0063】



17

- ・C. I. アシッドレッド289
- ・チオジグリコール
- ・アセチレノールEH
- ・イオン交換水

【0065】

## シアンインクC1

- ・C. I. アシッドブルー9
- ・チオジグリコール
- ・アセチレノールEH
- ・イオン交換水

【0066】

## ブラックインクB1

- ・C. I. フードブラック2
- ・チオジグリコール
- ・アセチレノールEH
- ・イオン交換水

【0067】上記の様に得られた本実施例の液体組成物AとインクIを用いて本発明にかかるインクセットを構成し、PPC用紙（キヤノン製）に記録を行った。使用したインクジェット記録装置としては、図4に示したのと同様の記録装置を用い、図7に示した5つの記録ヘッドを用いてカラー画像を形成した。この際、液体組成物Aを先打ちして先ず記録紙上に付着させ、その後インクIを付着させた。ここで用いた記録ヘッドは、360dpiの記録密度を有し、駆動条件としては、駆動周波数5kHzとした。又、1ドットあたりの吐出体積は、イエロー、マゼンタ及びシアンインク、更に無色の液体組成物については夫々40plのヘッドを使用し、ブラックインクについては1ドットあたり80plのヘ\*

## 液体組成物Bの成分

- ・ポリアリルアミン塩酸塩（PAA-HCI-3L、日東紡績製、分子量  
布のピーク=10,000） 0.5部
- ・セオラスクリーム（平均粒子径3.5μm）〔旭化成製、微結晶性セル  
ローズ、10%スラリー〕 10.0部
- ・ラウリルベンジルトリメチルクロライド（分子量：353） 1.0部
- ・ジエチレングリコール 10.0部
- ・イオン交換水 78.5部

【0070】上記の様に得られた本実施例の液体組成物Bと染料が含有されているインクIを用いて本発明にかかるインクセットを構成し、実施例1と同様の条件で、PPC用紙（キヤノン製）に記録を行った。この際、液体組成物Bを先打ちして先ず記録紙上に付着し、その後インクIを付着した。

## 【0071】実施例4

実施例3で使用した液体組成物Bと染料を色材として用いたインクIとの組み合わせを用いて、本実施例のインクセットとし、先ずインクIを記録紙に付着し、液体組成物Aを後打ちする以外は実施例3と同様にして、印字記録を行った。

## 【0072】実施例5

18

- 2.5部
- 10部
- 0.05部
- 87.45部

2.5部

10部

0.05部

87.45部

4.0部

10部

0.05部

85.95部

\*ッドを使用した。尚、これらの記録条件は以下に述べる染料を含むインクを使用した場合の実施例及び比較例を通じて同一である。又、印字テストの際の環境条件は、25℃/55%RHに統一してある。

## 【0068】実施例2

実施例1で使用した液体組成物Aと染料を色材として用いたインクIとの組み合わせを用いて、本実施例のインクセットとし、先ずインクIを記録紙に付着し、液体組成物Aを後打ちする以外は実施例1と同様にして、印字記録を行った。

## 【0069】実施例3

実施例1の液体組成物Aと同様にして下記の成分からなる本実施例の液体組成物Bを作製した。

下記に述べる様に、夫々顔料とアニオン性化合物とを含むイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色インク、Y2、M2、C2及びB2を得た。このY2、M2、C2及びB2をインクIIとし、実施例1で使用した液体組成物Aと共に、本実施例のインクセットを構成した。このインクセットを用い、PPC用紙（キヤノン製）に記録を行った。本実施例においては、液体組成物Aを先打ちして先ず記録紙上に付着させた後、インクIIを付着させて印字記録を行った。ここで用いた記録ヘッドは、360dpiの記録密度を有し、駆動条件としては、駆動周波数5kHzとした。又、1ドットあたりの吐出体積は、イエロー、マゼンタ及びシアンインク、更に液体組成物Aについては夫々40plのヘッドを使用

し、ブラックインクについては1ドットあたり60 p lのヘッドを使用した。尚、これらの記録条件は以下に述べる顔料を含むインクを使用した場合の実施例を通じて同一である。又、印字テストの際の環境条件は、25℃\*

(顔料分散液の作製)

・スチレン-アクリル酸-アクリル酸エチル共重合体 (酸価140、重量平均分子量5,000)	1.5部
・モノエタノールアミン	1.0部
・ジエチレングリコール	5.0部
・イオン交換水	81.5部

【0074】上記成分を混合し、ウォーターパスで70℃に加温し、樹脂分を完全に溶解させる。この溶液に新たに試作されたカーボンブラック (MCF88、三菱化成製) 10部、イソプロピルアルコール1部を加え、30分間プレミキシングを行った後、下記の条件で分散処理を行った。

- ・分散機：サンドグラインダー (五十嵐機械製)
- ・粉碎メディア：ジルコニウムビーズ、1mm径

※

・上記顔料分散液	30.0部
・グリセリン	10.0部
・エチレングリコール	5.0部
・N-メチルピロリドン	5.0部
・エチルアルコール	2.0部
・イオン交換水	48.0部

【0076】イエローインクY2

ブラックインクB2の調製の際に使用したカーボンブラック (MCF88、三菱化成製) 10部をピグメントイエロー74に代えたこと以外は、ブラックインクB2の調製と同様にして顔料を含有イエローインクY2を調製した。

【0077】マゼンタインクM2

ブラックインクB2の調製の際に使用したカーボンブラック (MCF88、三菱化成製) 10部をピグメントレッド7に代えたこと以外は、ブラックインクB2の調製と同様にして顔料を含有マゼンタインクM2を調製した。

【0078】シアンインクC2

ブラックインクB2の調製の際に使用したカーボンブラック (MCF88、三菱化成製) 10部をピグメントブルー15に代えたこと以外は、ブラックインクB2の調製と同様にして顔料を含有シアンインクC2を調製した。

【0079】実施例6

実施例1で使用した液体組成物Aと顔料を色材として用いたインクIIとの組み合わせを用いて、本実施例のインクセットとし、先ずインクIIを記録紙に付着し、液体組成物Aを後打ちする以外は実施例1と同様にして、印字記録を行った。

【0080】実施例7

実施例3で使用した液体組成物Bと、実施例5で用いた

\* / 55% RHに統一してある。

【0073】(インクIIの作製)

ブラックインクB2

※・粉碎メディアの充填率：50% (体積比)

・粉碎時間：3時間

更に、遠心分離処理 (12,000rpm、20分間) を行い、粗大粒子を除去して分散液とした。

【0075】(インクの作製) 上記の分散液を使用し、下記の組成比を有する成分を混合し、顔料を含有するインクを作製し、これをブラックインクB2とした。

30.0部
10.0部
5.0部
5.0部
2.0部
48.0部

顔料を含有するインクIIとを用い、本発明にかかるインクセットを構成し、これを用いて実施例3と同様の条件で、PPC用紙 (キヤノン製) に記録を行った。本実施例においては、液体組成物Bを先打ちして先ず記録紙上に付着させた後、インクIIを付着させて印字記録を行った。

30

【0081】実施例8

実施例3で使用した液体組成物Bと、実施例1で用いた顔料を含有するインクIIとを用い、本発明にかかるインクセットを構成し、これを用いて実施例1と同様の条件で、PPC用紙 (キヤノン製) に記録を行った。本実施例においては、インクIIを先ず記録紙上に付着し、その後に液体組成物Bを後打ちして印字記録を行った。

【0082】比較例1

実施例1で使用した液体組成物Aを使用しなかったことを除いては、実施例1と全く同様の印字及び評価を行った。

【0083】[評価] 表1に内容をまとめた実施例1～実施例8及び比較例1で得られた夫々の記録画像について、下記の評価方法及び評価基準で評価を行った。

【0084】表1 実施例1～8及び比較例1の内容

	液体組成物	インク	液体組成物と記録用インクの先後
実施例1	A	I	液体組成物先打ち
実施例2	A	I	液体組成物後打ち
実施例3	B	I	液体組成物先打ち
実施例4	B	I	液体組成物後打ち
実施例5	A	II	液体組成物先打ち
実施例6	A	II	液体組成物後打ち
実施例7	B	II	液体組成物先打ち
実施例8	B	II	液体組成物後打ち
比較例1	—	I	記録用インクのみ

## 【0085】1. 画像濃度

ベタ画像を液体組成物とブラックインクとを用いて形成し、12時間放置後の反射濃度を反射濃度計マクベスRD915（マクベス社製）にて測定した。評価基準は以下の通りである。

◎：反射濃度が、1.30以上

○：反射濃度が、1.25以上1.30未満

△：反射濃度が、1.15以上1.25未満

×：反射濃度が、1.15未満

## 【0086】2. 定着性

液体組成物とイエローインク及びマゼンタインクとを用いて、レッドのベタ画像を形成した後、別の白紙をその自重で記録画像の上に重ね、紙の裏側に記録した画像の転写がなくなり、地汚れが発生しなくなるまでの時間を、記録の終了時を時間ゼロとしてこれを基準に測定し、定着性の尺度とした。評価基準は、以下の通りである。

◎：定着性が20秒未満

○：定着性が20秒以上30秒未満

△：定着性が30秒以上40秒未満

×：定着性が40秒以上

## 【0087】3. 文字品位

液体組成物とブラックインクとを用いて、ブラックの英数文字を印字し、目視にて評価した。フェザリングが殆ど目立たないものを◎とし、フェザリングがやや目立つが実用上問題ないレベルのものを○とし、それ以下のレベルのものについては×とした。

## 【0088】4. プリーディング

キヤノン製カラーバブルジェットプリンターBJC-820Jの印字モードE（1Pass、片方向印字）と同じ印字モードで、液体組成物とイエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各色インクのベタ部を隣接して印字し、各色の境界部でのプリーディングの程度を目視により観察した。プリーディングが殆ど発生していないものを◎とし、プリーディングがやや発生しているが実質上問題ないレベルにあるものを○とし、それ以外のレベルのものは×とした。

## 【0089】5. 耐水性

イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックの各色インクのベタ画像及び英数文字を印字し、1時間放置した後、水温20℃の水道水中へ10秒間浸漬した。その後、水中から取り出し、濾紙を軽く押し当てて記録画像表面の水分を取り、そのまま風乾し、目視にて耐水性を評価した。イエロー、マゼンタ、シアン及びブラックのうち、耐水性の最も低いインクを耐水性評価結果とした。耐水性評価基準は、以下の通りである。

◎：余白部分への記録剤の流れ出しがなく、地汚れが殆ど見られない。又、英数文字の滲みも殆ど発生していない。

○：余白部分への記録剤の流れ出しがやや発生し、英数文字がやや滲んではいるが、実用上問題ないレベルである。

×：余白部分への記録剤の流れ出しがひどく、地汚れが著しい。又、英数文字の滲みもひどい。

尚、上記の評価の際の液体組成物の記録媒体への付着領域は、インクの画像形成領域と同一領域であり、印字のデューティは液体組成物及びインクのどちらも全て100%である。更に印字方向は片方向である。

【0090】上記した評価項目について実施例1～実施例8及び比較例1で得られた画像についての評価結果を表2に記載する。表2から明らかな様に、実施例では、定着性、文字品位、画像濃度、プリーディング及び耐水性共に良好な画像が得られたのに対し、比較例1では、低濃度で文字品位が劣る画像しか得られず、しかも画像の耐水性にも劣っていた。

【0091】表2 評価結果

	画像濃度	定着性	文字品位	プリーディング	耐水性
実施例1	◎	○	◎	◎	◎
実施例2	◎	○	○	○	◎
実施例3	○	◎	◎	◎	◎
実施例4	○	◎	○	○	◎
実施例5	◎	○	◎	◎	◎
実施例6	◎	○	◎	○	◎
実施例7	◎	◎	◎	◎	◎
実施例8	◎	◎	◎	○	◎
比較例1	◎	△	◎	×	×

## 【0092】実施例 9

実施例 1 で使用した液体組成物 A と、実施例 1 で使用したインク I 中のイエロー、マゼンタ及びシアンの色を使用して、全て 100% デューティでベタ画像を記録し、いわゆるプロセスブラックを形成した。印字した条件は全て実施例 1 と同一にした。この時の画像濃度、定着性、文字品位、耐水性及びプロセスブラックと他の色との境界部におけるブリーディングの評価結果は全て良好であり、本発明の効果が確認された。

## 【0093】

【発明の効果】以上説明した様に、本発明によれば、特に、普通紙に対するカラーインクジェット記録を行った場合に、高速定着性でありながら高印字品位であり十分な画像濃度が得られ、且つベタ画像の均一性も高く、ブリードレスで色再現性が良好な高精細な画像が得られ、しかも以上の様な優れた画像が耐水性を完全に満足し得る優れたインクジェット記録画像が提供される。

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】インクジェット記録装置のヘッド部の縦断面図である。

【図 2】インクジェット記録装置のヘッド部の横断面図である。

【図 3】インクジェット記録装置のヘッド部の外観斜視図である。

【図 4】インクジェット記録装置の一例を示す斜視図である。

【図 5】インクカートリッジの縦断面図である。

【図 6】記録ユニットの斜視図である。

【図 7】本発明の実施例で使用した複数の記録ヘッドが配列した記録部を示した斜視図である。

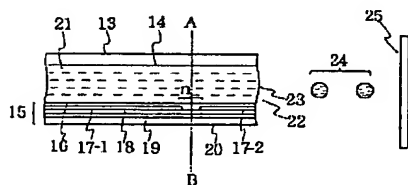
【図 8】本発明に使用する別の記録ヘッドの斜視図である。

【図 9】本発明にかかる画像形成方法を説明する概念図である。

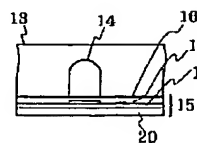
## 【符号の説明】

- 13 : ヘッド
- 14 : インク溝
- 15、28 : 発熱ヘッド
- 16 : 保護膜
- 17 : アルミニウム電極
- 18 : 発熱抵抗体層
- 19 : 蓄熱層
- 20 : 基板
- 21 : インク
- 22 : 吐出オリフィス (微細孔)
- 23 : メニスカス
- 24 : インク小滴
- 25 : 被記録材
- 26 : マルチ溝
- 27 : ガラス板
- 40 : インク袋
- 42 : ゴム製の栓
- 44 : インク吸収体
- 45 : インクカートリッジ
- 51 : 給送部
- 52 : 送りローラー
- 52 : 排送ローラー
- 61 : ブレード
- 62 : キャップ
- 63 : インク吸収体
- 64 : 吐出回復部
- 65 : 記録ヘッド
- 66 : キャリッジ
- 67 : ガイド軸
- 68 : モーター
- 69 : ベルト
- 70 : 記録ユニット
- 71 : ヘッド部
- 72 : 大気連通口

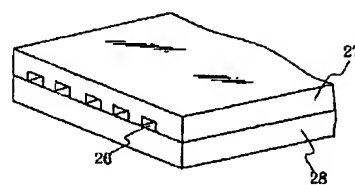
【図 1】



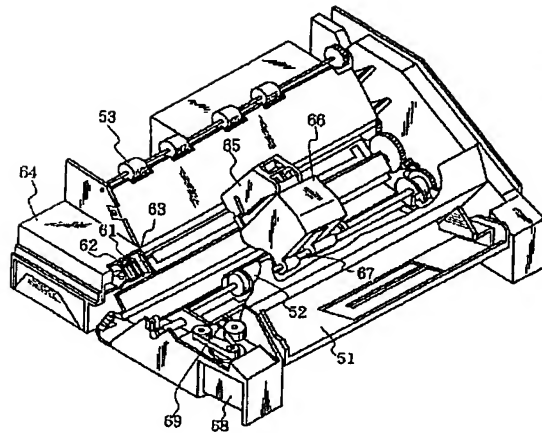
【図 2】



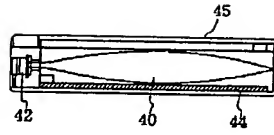
【図 3】



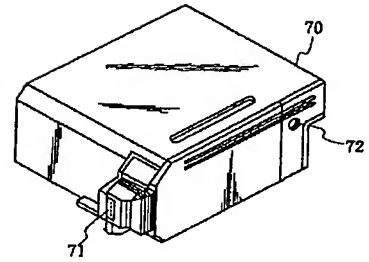
【図 4】



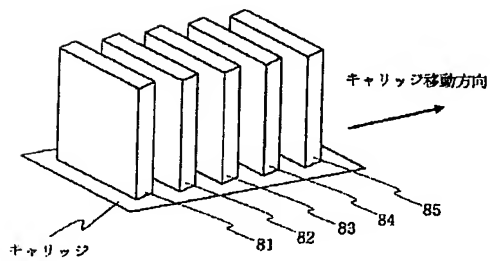
【図 5】



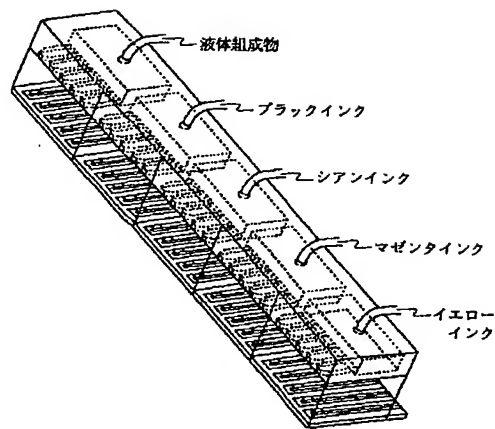
【図 6】



【図 7】



【図 8】

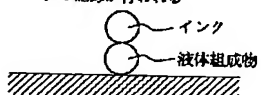


【図 9】

(a) 液体組成物が記録媒体上に付与される



(b) インクの記録が行われる



(c) 液体組成物とインクが混合し、インク中の染料が同時に凝集する（この凝集は小さい）



(d) 凝集が大きくなる



(e) 固液分離し、溶剤のみ浸透する



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

// C 0 9 D 11/00

識別記号

P S Z

庁内整理番号

F I

技術表示箇所